

**Charakterisierung der in der ArF-Excimerlaserphotolyse
von Stickstoffwasserstoffsäure entstehenden
Iminoradikale und Untersuchung der kinetischen
Eigenschaften von $\text{NH}(\text{c}^1\pi)$**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Franz Rohrer
aus Werl

Bochum 1987

Charakterisierung der in der ArF-Excimerlaserphotolyse
von Stickstoffwasserstoffsäure entstehenden Iminoradikale
und Untersuchung der kinetischen Eigenschaften von $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Franz Rohrer
aus Werl

Bochum 1987

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Stuhl für sein Interesse und die vielen, wertvollen Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. R.D. Kenner möchte ich für die vielen Diskussionen und die tatkräftige Hilfe danken, die ein steter Ansporn für mich waren.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I , insbesondere Herrn H.W. Zwingmann, V. Horstmeier und T. Wasmuth, danke ich für ihre bereitwillige Hilfe. Mein Dank gilt außerdem den Herren der Zentralwerkstätten für ihre technische Hilfe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Sonderforschungsbereich (SFB 42) und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Bereitstellung finanzieller Mittel.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Der experimentelle Aufbau	4
2.1 Das Photolysesystem	5
2.2 Das Nachweissystem	9
2.3 Der Farbstofflaser	14
2.4 Herstellung und Handhabung von HN_3	16
2.5 Das Gasdosiersystem	18
3. Auswertung der Spektren	22
3.1 Emissionsspektroskopie	22
3.2 Laser induzierte Fluoreszenz	27
3.3 Spektrensimulation	38
3.4 Statistische Auswertungen	40
3.5 Kinetische Modelle	42
4. Spektroskopie der Übergänge $\text{NH}(c^1\Pi-a^1\Delta)$, $\text{NH}(c^1\Pi-b^1\Sigma^+)$, $\text{NH}(A^3\Pi-X^3\Sigma^-)$	46
4.1 Berechnung der Übergangswellenlängen, Nomenklatur und Auswahlregeln	46
4.2 Spektroskopie der Singulettzustände	48
4.3 Spektroskopie der Triplettzustände	51
5. Ergebnisse der spektroskopischen Messungen	55
5.1 Abhängigkeit der Signalintensitäten vom Photonenfluß des Photolyselasers	56
5.2 Rotationsverteilungen	59
5.2.1 $\text{NH}(c^1\Pi, v=0,1)$	59
5.2.2 $\text{NH}(A^3\Pi, v=0,1)$	66
5.2.3 $\text{NH}(a^1\Delta, v=0,1)$	69
5.2.4 $\text{NH}(b^1\Sigma^+, v=0)$	79

5.3 Vibrationsverteilungen	82
5.3.1 NH($a^1\Delta$)	82
5.3.2 NH($b^1\Sigma^+$)	86
5.3.3 NH($c^1\Pi$)	87
5.3.4 NH($A^3\Pi$)	90
5.4 Translationsverteilungen	91
5.4.1 Linienform	91
5.4.2 Messung der Translationsverteilung	92
5.5 Bestimmung der Quantenausbeuten	96
5.5.1 Absorptionskoeffizient von HN_3 bei 193 nm	96
5.5.2 Absolutmessung der Quantenausbeute für NH($c^1\Pi$)	100
5.5.3 Bestimmung der Quantenausbeute von NH($A^3\Pi$)	103
5.5.4 Bestimmung der Quantenausbeute von NH($b^1\Sigma^+$)	104
5.5.5 Bestimmung der Quantenausbeute für NH($a^1\Delta$)	107
5.5.6 Bestimmung der Quantenausbeute für NH($X^3\Sigma^-$)	110
5.6 Diskussion	112
5.6.1 Energetische Verhältnisse	112
5.6.2 Zusammenfassung der spektroskopischen Meßergebnisse	117
5.6.3 Modelle für die Dissoziationsdynamik	120
5.6.4 Elektronische Zustände des Muttermoleküls HN_3	128
6. Ergebnisse der kinetischen Messungen	133
6.1 Lebensdauermessungen an NH($c^1\Pi, v=0$) und NH($c^1\Pi, v=1$)	134
6.2 Kinetische Messungen an NH($c^1\Pi, v=0$)	140
6.3 Diskussion einfacher Modelle für Löschprozesse	151
6.4 Reaktion von NH($c^1\Pi$) mit O_2 , NO und Xe	160
6.5 Das zeitliche Verhalten der NH($A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$)-Emission	176
6.6 Kinetische Messungen an NH($A^3\Pi, v=2$)	183
6.7 Kinetische Messungen an NH($a^1\Delta, v=0$) und NH($a^1\Delta, v=1$)	187
7. Zusammenfassung	190
8. Literaturverzeichnis	192

9. Anhang	201
9.1 Lebensdauer und Prädissoziation von $\text{NH}(c^1\Pi, v, J)$	201
9.2 Faktoren für die Analyse von LIF-Spektren	203
9.3 Faktoren für die Analyse von Emissionsspektren	206

1. Einleitung

Seit etwa fünfzig Jahren wird das NH-Radikal spektroskopisch untersucht. Die ersten Messungen der optisch erlaubten Übergänge stammen aus den dreißiger Jahren. Die Übergänge $\text{NH}(d^1\Sigma^+ - c^1\Pi)^1$, $\text{NH}(c^1\Pi - a^1\Delta)^2$ und $\text{NH}(c^1\Pi - b^1\Sigma^+)^3$ wurden von R.W. Lunt, R.W. Pearse und E.C. Smith beobachtet. Der Triplett-Übergang $\text{NH}(A^3\Pi - X^3\Sigma^-)^4$, untersucht von G.W. Funke, vervollständigte das Bild der gebundenen NH-Zustände. Die erste Beobachtung des NH-Grundzustandes stammt jedoch von J.M. Eder⁵, der darüber schon 1893 berichtete. Mit diesen Messungen war zwar die energetische Lage der Singulett-Zustände zueinander bekannt, nicht aber ihre relative Lage zum Triplett-Grundzustand. Dies gelang erst A. Gilles, J. Masanet und G. Vermeil⁶ 1974 durch die Beobachtung des optisch verbotenen Übergangs $\text{NH}(b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-)$. Der letzte mögliche Übergang, $\text{NH}(a^1\Delta - X^3\Sigma^-)$, wurde von H. Esser, J. Langen und U. Schurath^{7a} 1983 zuerst in Edelgasmatrizen gefunden und konnte erst 1984 von F. Rohrer und F. Stuhl^{7b} in der Gasphase beobachtet werden. Zur Veranschaulichung wird in Abb.1.1 ein Potentialdiagramm⁸ der gebundenen Zustände des Iminoradikals vorgestellt.

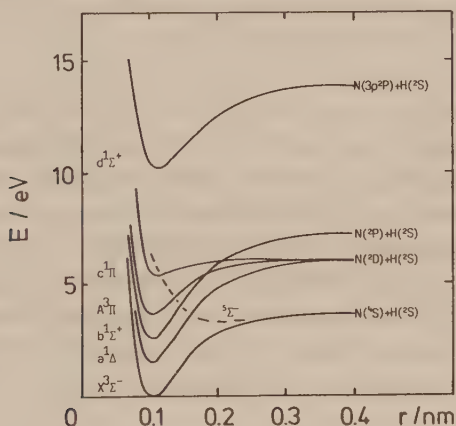


Abb.1.1 Potentialdiagramm⁸ der gebundenen Zustände des Iminoradikals.

Zur Berechnung der Kurven wurden Morsefunktionen benutzt.

Zusätzlich eingezeichnet ist der für die Prädissociation des

$\text{NH}(c^1\Pi)$ -Zustandes verantwortliche Zustand $\text{NH}({}^5\Sigma^-)$.



Die Dissoziation von HN_3 wird in den unterschiedlichsten Experimenten zur Erzeugung angeregter NH-Radikale eingesetzt. Die Möglichkeiten reichen vom thermischen Zerfall in Schockwellen⁹ über die Belichtung mit VUV-Lampen¹⁰ hin zu gepulsten Anwendungen wie die Blitzlichtphotolyse¹¹. Auch das moderne Verfahren der Infrarot-Multiphoton-Anregung kann hier angewendet werden^{12,13}. Seit einigen Jahren steht mit den verschiedenen Laser-Typen eine intensitätsstarke, gepulste Lichtquelle zur Verfügung, die sehr große Vorteile gegenüber den anderen Verfahren besitzt.

J.R. McDonald, R.G. Miller und A.P. Baronavski¹⁴ benutzten die vervierfachte Frequenz eines Nd^{3+} -YAG-Laser bei der Wellenlänge 266 nm zur Darstellung von $\text{NH}(\text{a}^1\Delta)$ in der Photolyse von HN_3 . Auch ein KrF-Excimer-laser der Wellenlänge 248 nm wurde von dieser Autorengruppe¹⁵ dafür eingesetzt. Bei all diesen Experimenten wurde jedoch als einziges Dissoziationsprodukt $\text{NH}(\text{a}^1\Delta, v=0)$ gefunden. H.K. Haak¹⁶ konnte in der ArF-Laserphotolyse bei 193 nm die Emissionen der $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ - und $\text{NH}(\text{A}^3\Pi)$ -Radikale beobachten. Von F. Rohrer und F. Stuhl wurden im gleichen Photolysesystem die Emissionen der metastabilen Zustände $\text{NH}(\text{b}^1\Sigma^+)$ ¹⁷ und $\text{NH}(\text{a}^1\Delta)$ ^{7b} gefunden. Damit bietet die ArF-Laserphotolyse von HN_3 die Möglichkeit zur Untersuchung der $\text{NH}(\text{a}^1\Delta)$ -, $\text{NH}(\text{b}^1\Sigma^+)$ -, $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ - und $\text{NH}(\text{A}^3\Pi)$ -Radikale.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb versucht, den Dissoziationsprozeß der ArF-Laserphotolyse von HN_3 durch die quantitative Bestimmung der Rotations-, Vibrations- und Translations-Verteilungen der gebildeten NH-Zustände und durch ihre Quantenausbeuten erstmalig zu charakterisieren. Für die Zustände $\text{NH}(\text{a}^1\Delta)$, $\text{NH}(\text{b}^1\Sigma^+)$ und $\text{NH}(\text{x}^3\Sigma^-)$ wird hierfür das Verfahren der Laser induzierten Fluoreszenz eingesetzt. Die Zustände $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ und $\text{NH}(\text{A}^3\Pi)$ können demgegenüber durch ihre spontanen Emissionen nachgewiesen und untersucht werden. Es wird versucht, die Ergebnisse dieser Messungen innerhalb einfacher Modellvorstellungen zu interpretieren.

Für das Verständnis von Prozessen in Flammen oder in Triebwerken bei Verwendung stickstoffhaltiger Brennstoffe sind auch die elektronisch höher angeregten $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ -Zustände von Interesse. In jüngster Zeit werden auch Rekombinationsprozesse im interstellaren Raum¹⁸ (inverse Prädissoziation) diskutiert, die zur Bildung dieser energiereichen Zustände führen können.

Für diese Untersuchungen sind die kinetischen Eigenschaften und die Strahlungslebensdauer von $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ von großer Bedeutung. Deshalb wird in dieser Arbeit die Emission der $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ -Moleküle dazu benutzt, das Verhalten dieses Moleküls in Stoßprozessen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Gase zu untersuchen. Großen Wert wird dabei auf die Bestimmung des Einflusses der Rotationsverteilung auf die Messung von Löschgeschwindigkeitskonstanten gelegt. Es wird hier ein einfaches Verfahren angewendet und auch für andere Systeme vorgeschlagen, das den Einfluß der Rotationsverteilung des betrachteten Moleküls auf die Bestimmung seiner kinetischen Eigenschaften unterdrückt.

Von besonderem Interesse sind die Reaktionen von $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ mit O_2 und NO . Als Endprodukt wird hier $\text{NH}(\text{A}^3\Pi, \text{v})$ gebildet, das ebenso wie $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ durch seine spontane Fluoreszenz nachgewiesen werden kann. Die Reaktionen gehören damit zu den wenigen, bekannten Prozessen elektronisch angeregter Teilchen, bei denen Anfangs- und Endprodukt der Reaktion im Detail bekannt sind.

Für die Deutung kinetischer Daten elektronisch angeregter Moleküle stehen noch keine befriedigenden Theorien zur Verfügung. Die Vielzahl der hier bestimmten Daten soll deshalb als Grundlage für eine solche theoretische Deutung dienen. Von besonderem Interesse könnte hier die Ähnlichkeit im Löschverhalten der angeregten $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ - und $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ -Moleküle und die oben erwähnten Reaktionen von $\text{NH}(\text{c}^1\Pi)$ mit O_2 und NO sein.

2 Der experimentelle Aufbau

In dieser Arbeit diente die gepulste Photolyse von HN_3 mit einem ArF- oder KrF-Excimerlaser zur Erzeugung von NH-Molekülen in den Zuständen NH(a), NH(b), NH(c), NH(X) und NH(A). Die dabei benutzten Methoden sind im folgenden kurz zusammengefaßt.

NH-Quelle : gepulste Photolyse von HN_3

Lichtquelle : Excimerlaser, EMG 100, Lambda Physik

ArF-Excimerlaser, Wellenlänge $193.3 \pm 0.3 \text{ nm}$,
Pulsdauer 15 ns , Pulsenergie 50 - 100 mJ ,
Strahlquerschnitt 2.8 cm^2

KrF-Excimerlaser, Wellenlänge $248.0 \pm 0.5 \text{ nm}$,
Pulsdauer 15 ns , Pulsenergie 100 - 200 mJ ,
Strahlquerschnitt 3.0 cm^2

Zustände und : NH($X^3\Sigma^-, v=0$) , Laser induzierte Fluoreszenz
Nachweismethode NH($A^3\Pi, v=0,1$) , Emissionsspektroskopie
NH($a^1\Delta, v=0,1$) , Laser induzierte Fluoreszenz
NH($b^1\Sigma^+, v=0$) , Laser induzierte Fluoreszenz
NH($c^1\Pi, v=0,1$) , Emissionsspektroskopie

Als Nachweismethode wurde für den Grundzustand NH(X) und die angeregten, metastabilen Zustände NH(a) und NH(b) das Verfahren der Laser induzierten Fluoreszenz benutzt. Für die Zustände NH(A) und NH(c) konnte ihre spontane Fluoreszenz als direkter Nachweis dienen.

Für beide Methoden standen zwei unterschiedliche Photolysesysteme zur Verfügung, die in den Abbildungen 2.2.1 und 2.2.2 als Blockschaltbilder dargestellt sind. Auf die einzelnen Komponenten wird in den folgenden Kapiteln genauer eingegangen.

2.1 Das Photolysesystem

Das Photolysesystem bestand aus drei Komponenten,

- der Meßzelle,
- dem Pumpsystem,
- dem Gasdosier- und Einlaß-System.

Für die beiden Nachweismethoden wurden zwei unterschiedliche Meßzellen eingesetzt. Sie sind in den Abbildungen 2.1.1 und 2.1.2 in Aufsicht abgebildet. Alle Flansche und Fenster der Meßzellen waren mit Perbunan-Dichtungsringen abgedichtet. Eine Ausnahme bildeten die Fenster in Abb.2.1.2, die mit Zweikomponentenkleber (UHU-PLUS) eingeklebt waren.

Die Meßzelle für die Emissionsspektroskopie (Abb.2.1.1) war aus Aluminium hergestellt. Der Strahl des Excimerlasers wurde durch ein Verbindungsrohr, das zur Vermeidung von Vorabsorptionen mit Stickstoff gespült werden konnte, direkt zum Eintrittsfenster (Suprasil, 50mmx2mm) der Zelle geführt. Nach Durchgang durch die Zelle und das Austrittsfenster traf er auf ein Energiemeßgerät (ED500, Gentec) auf. Rechtwinklig zum Laserstrahl konnte die Fluoreszenz von einem Monochromator (0.5m, Minuteman M305) spektral zerlegt werden. Zur Vermeidung von Streulicht war dem Monochromator gegenüber ein Wood'sches Horn angeflanscht. Der Anschluß des Gasdosiersystems und der Druckmeßköpfe war oberhalb der Zelle angebracht. Eine zusätzliche Gaseinlaßmöglichkeit befand sich in einer der Ecken des Meßzellenwürfels. Gegenüber den Gaseinlässen war das Pumpsystem unterhalb der Zelle angeordnet.

Die Meßzelle für Laser induzierte Fluoreszenz (Abb.2.1.2) bestand aus Edelstahl. Das Licht des Excimerlasers, der sich etwa 0.5 m über der Photolysezelle befand, wurde durch einen Umlenkspiegel (für ArF dielektrisch, Acton Research; für KrF Aluminium) von oben durch ein Quarzfenster (Suprasil, 50mmx2mm) in die Zelle geleitet und traf unten den Anschlußstutzen des Pumpsystems. Der Strahl des Farbstofflasers wurde über eine Bikonvexlinse (Quarz, $f=10\text{cm}$) zuerst fokussiert und dann aufgeweitet. Etwa 0.5 m nach der Linse wurde der Strahl durch einen Aluminiumspiegel umgelenkt und traf auf das Eintrittsfenster (Suprasil, 50mmx2mm)

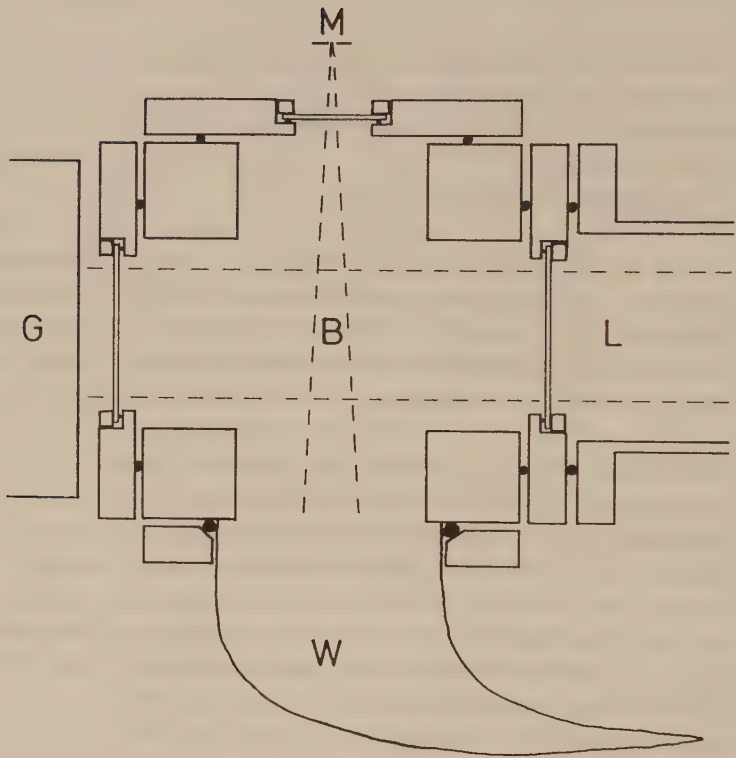


Abb.2.1.1 Meßzelle für die Emissionsspektroskopie

M : Monochromatorspalt

L : Photolyselaserstrahl

W : Wood'sches Horn

G : Energiemeßgerät

B : Beobachtungsvolumen

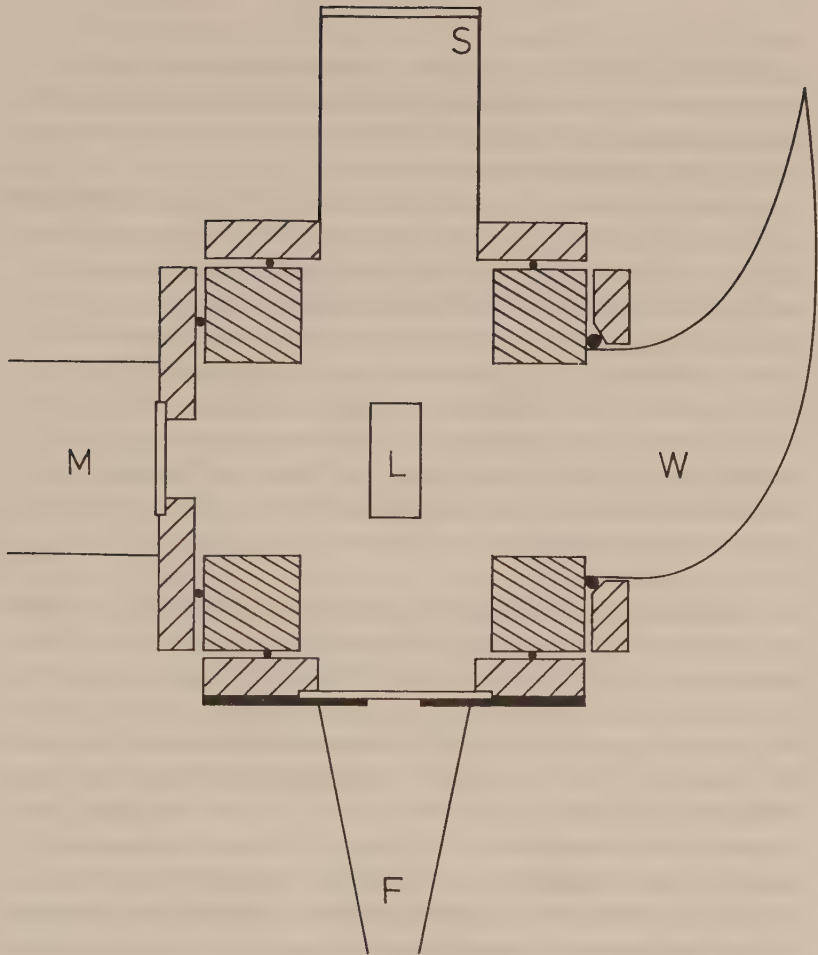


Abb.2.1.2 Meßzelle für Laser induzierte Fluoreszenz

L : Photolyselaserprofil	F : Farbstofflaserstrahl
M : Monochromator	W : Wood'sches Horn
S : Seitenarm	

Der Photolyselaser tritt von oben in die Zelle ein. Die Überlappung von Photolyse- und Farbstofflaserstrahl bildet das Beobachtungsvolumen.

der Zelle. Vor dem Fenster befand sich eine Maske, die aus dem Strahl ein Rechteck von 1cmx3cm ausblendete. Das Austrittsfenster war auf einen 0.15m langen Seitenarm aufgeklebt. Diese Anordnung erlaubte eine maximale Überlappung von Photolyse- und Farbstofflaser bei gleichzeitiger Minimierung von Farbstofflaserstreulicht.

Der Abstand zwischen Linse und Zelle betrug 1.8 m, so daß die Fläche des Farbstofflaserstrahls um etwa einen Faktor 250 aufgeweitet wurde. Zusammen mit Verlusten an Linse und Spiegel wurde so der Photonenfluß des Lasers um einen Faktor 500 abgeschwächt. Die Energie des Farbstofflasers konnte mit Hilfe eines Meßgerätes (ED200, Gentec) bestimmt werden. Senkrecht zu beiden Lasern war der Monochromator (H20, Jobin-Yvon) angeordnet. Ihm gegenüber befand sich zur weiteren Verringerung von Streulicht ein Wood'sches Horn. Die Anschlußmöglichkeit der Druckmeßköpfe und der Gaseinleitung war in den Flansch des Photolyselaseintrittsfensters eingearbeitet, so daß ein Gasfluß durch das Beobachtungsvolumen erzwungen wurde.

Der Photonenfluß der Photolyselaser konnte durch kalibrierte, dielektrische Filter (43% , 22% , 9.5% , 2% Transmission für ArF , 51% und 11% Transmission für KrF ; Acton Research) variiert werden.

Das Pumpsystem bestand aus einer Drehschieberrotationspumpe (Leybold D2A) und einer Öldiffusionspumpe (Leybold Leybodiff 170). Mit diesen Pumpen konnte die Meßzelle auf etwa 2×10^{-4} Pa evakuiert werden. Die Leckrate betrug dabei etwa 2×10^{-3} Pa l s⁻¹. Für die Druckmessung in der Zelle standen Kapazitätsdruckmeßköpfe (MKS Baratron Typ 222A) und ein Ionisationsmanometer (Leybold Typ PR 31) zur Verfügung. Der Druck im HN₃-Vorratskolben konnte unabhängig von der Meßzelle ebenfalls durch ein Kapazitätsmanometer gemessen werden.

2.2 Das Nachweissystem

Auch das optische Nachweissystem war für beide Meßmethoden unterschiedlich. Im Fall der Emissionsspektroskopie (Abb.2.2.1) bestand es aus einem 0.5m Monochromator (Minuteman 305 M) und einem Photomultiplier (EMI 9789 QB). Die technischen Daten des Monochromators sind im folgenden aufgelistet :

Typ : Minuteman 305 M
 Gitter : Blazewinkel 300 nm, 1200 Striche pro mm
 reziproke Lineardispersion : 1.5 nm mm^{-1}
 Spalte : 0.025 - 2 mm Breite , 1 cm Höhe
 Apertur : f/8.7

Die Wellenlängenskala und die Auflösung des Monochromators konnten mit Hilfe einer Hg-Lampe (Oriel) überprüft werden. Die Effizienz der Monochromator-Photomultiplier-Kombination wurde im Bereich 310 nm bis 370 nm experimentell bestimmt. Dazu wurde das Signal einer kalibrierten D₂-Lampe (UV 40; Optronics Laboratories) aufgenommen, deren Ausgangsleistung vom Hersteller angegeben war. Es zeigte sich, daß das Nachweissystem im interessierenden Spektralbereich eine konstante Effizienz von $4.2\% \pm 0.2\%$ besaß. Der Photomultiplier wurde mit einem Hochspannungsgerät (Fluke Modell 4140) bei 1200 V betrieben.

Für Messungen mit Laser induzierter Fluoreszenz wurde ein anderer Monochromator (Jobin-Yvon H20) benutzt. Bei diesen Messungen kommt es darauf an, die gesamte Fluoreszenz des Monitorübergangs möglichst mit wellenlängenunabhängiger Empfindlichkeit aufzunehmen. Deshalb wurden der Ein- und Austrittsspalt des Monochromators entfernt. Die Auflösung des Monochromators wurde mit der Hg-Lampe unter diesen Bedingungen mit 30 nm bestimmt. Der Monochromator erwies sich einem Kantenfilter überlegen, da ein Filter wegen seiner höheren Transmission zwar das Meßsignal erhöhte, das Laserstreulicht aber gleichzeitig überproportional wuchs.

Für den elektronischen Nachweis der Photomultipliersignale standen zwei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Bei spektroskopischen Anwendungen wurde das Signal durch ein Meßgerät (Boxcar; EG&G PAR 162/165)

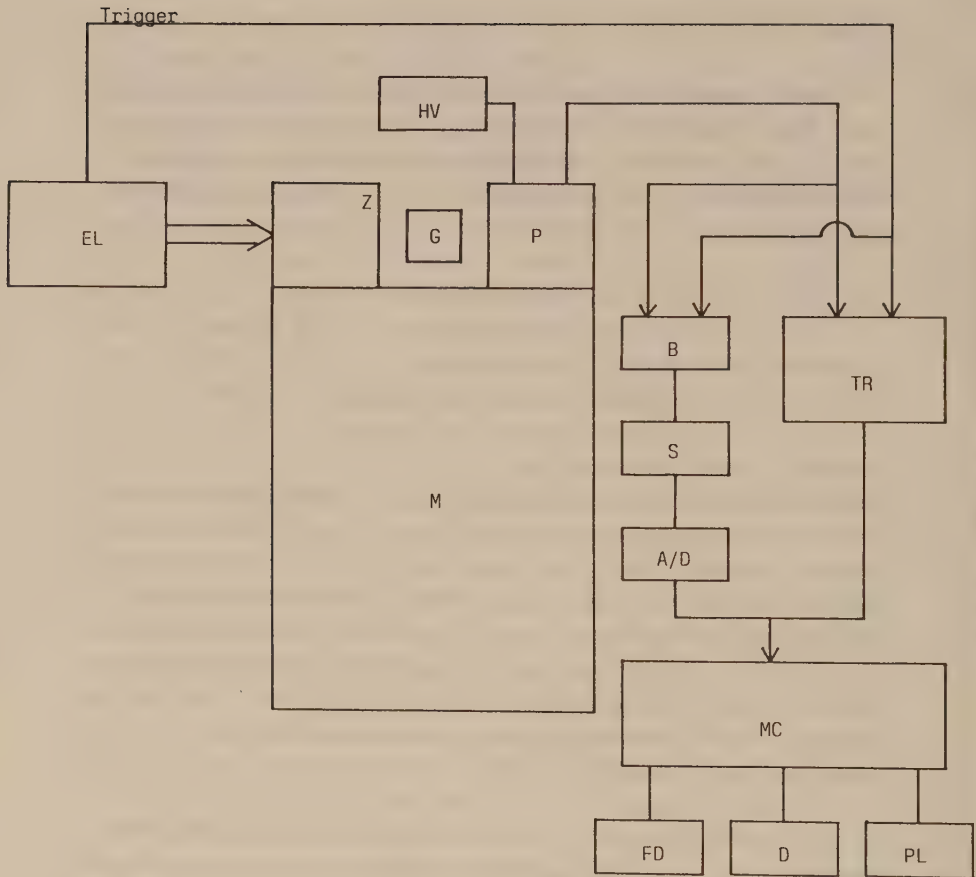


Abb.2.2.1 Nachweissystem für die Emissionsspektroskopie

EL : Excimerlaser

Z : Meßzelle

M : 0.5 m Monochromator

G : Energiemeßgerät

P : Photomultiplier

HV : Hochspannungsversorgung

TR : Transientenrekorder

B : Boxcar

S : Schreiber

A/D : A/D-Wandler

MC : Rechner

PL : Plotter

D : Drucker

FD : Speichermedium

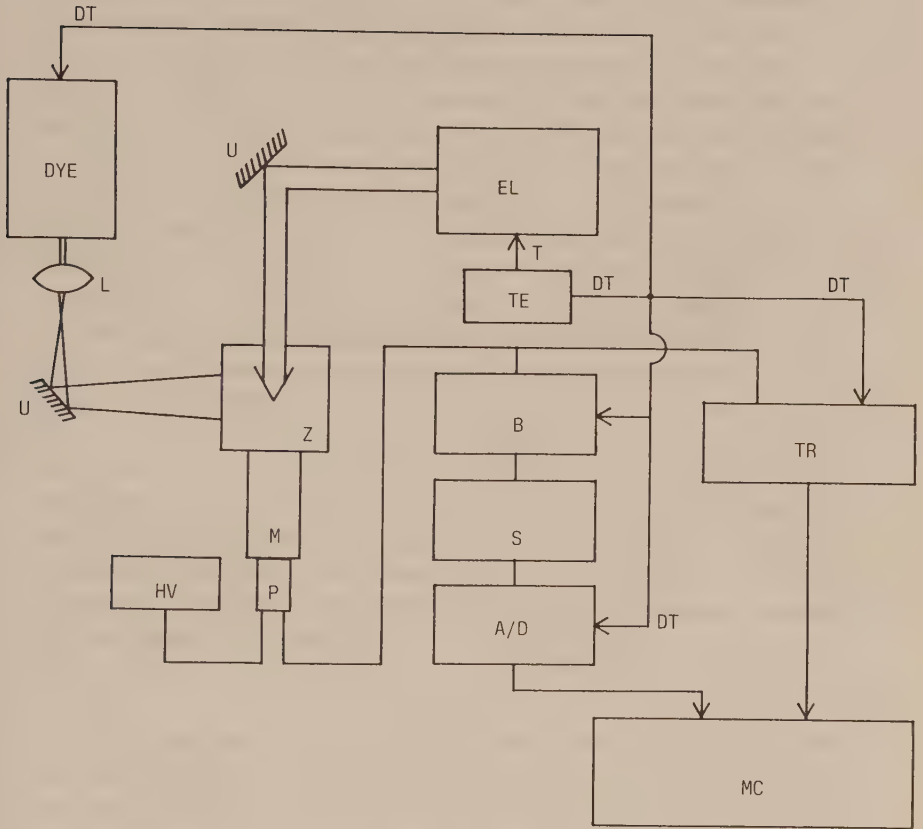


Abb.2.2.2 Nachweissystem für Laser induzierte Fluoreszenz

DYE : Farbstofflaser

EL : Excimerlaser

U : Umlenkspiegel

L : Linse

Z : Meßzelle

TE : Triggereinheit

M : 0.2 m Monochromator

T : Triggerleitung

P : Photomultiplier

HV : Hochspannungsversorgung

TR : Transientenrekorder

B : Boxcar

S : Schreiber

A/D : A/D-Wandler

MC : Rechner

DT : Leitung des zeitverzögerten Triggers

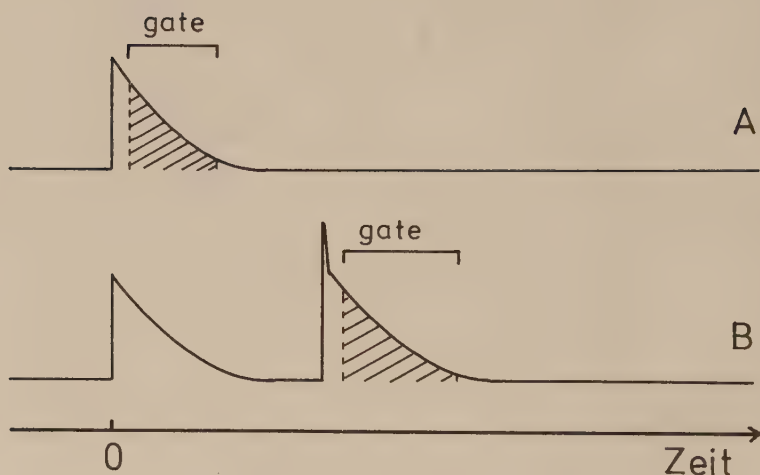


Abb.2.2.3 Zeitdiagramm der beobachteten Fluoreszenzen

A : direkte Photolyse

B : Laser induzierte Fluoreszenz

Zum Zeitpunkt $t=0$ wird der Photolyselaser getriggert. Ihm folgt eine spontane Fluoreszenz. Im Fall B wird zu einem späteren Zeitpunkt der Farbstofflaser getriggert. Ihm folgt die Laser induzierte Fluoreszenz. In beiden Fällen ist das Meßtor des Nachweisgerätes (gate) eingezeichnet. Die schraffierte Fläche ist dabei proportional dem Ausgangssignal dieses Gerätes.

zeitlich integriert (siehe Abb.2.2.3). Das Meßtor des Gerätes mußte entweder mit dem Photolyselaser (Emissionsspektroskopie) oder mit dem Farbstofflaser (LIF-Messungen) synchronisiert werden. Die Integrationsgrenzen konnten durch die Wahl der Grenzen des Meßtore (gate) dem Experiment angepaßt werden. Als Ausgangssignal wird vom Boxcargerät das Verhältnis Meßfläche/Referenzfläche ausgegeben. Unter der Referenzfläche wird dabei die Fläche Eingangsempfindlichkeit $\times$ Meßtorbreite verstanden. Das Ausgangssignal des Meßgerätes wurde auf einem Schreiber (Phillips) mitgeschrieben, gleichzeitig aber durch einen Analog-Digital-Wandler (Keithley 160B) in einen Zahlenwert umgewandelt, der an den angeschlossenen Rechner (Zenith Z100) weitergegeben wurde. Die Mitschrift des Schreibers diente dabei nur der Dokumentation der Spektren. Die Auswertung erfolgte hingegen im Rechner. Für die Aufnahme, Abspeicherung und Auswertung der Spektren wurden eigene Programme¹⁹ entwickelt.

Die Signale des Photomultipliers konnten jedoch auch zeitlich aufgelöst werden. Dazu diente ein Transientenrekorder (Biomation 8100; Abtastrate max. 100 MHz; Auflösung 8 Bit), dessen digital vorliegende Ausgangsdaten direkt vom Rechner empfangen werden konnten. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses konnten mehrere Signale (typischerweise 256) im Rechner addiert werden. Auch hier wurden Datenaufnahme und Auswertung mit speziell entwickelten, eigenen Programmen¹⁹ durchgeführt.

Für beide Meßgeräte besteht ein grundlegender Unterschied in der Bedeutung des Begriffs "Intensität". Das Boxcargerät integriert das Signal des Photomultipliers. Hier ist die Intensität I proportional der Anzahl der empfangenen Photonen. Der Transientenrekorder ermöglicht hingegen eine zeitliche Auflösung der Photomultipliersignale. Bei diesem Meßgerät wird unter der Intensität $I(t)$ die Anzahl der empfangenen Photonen pro Zeiteinheit, also eine Photonenrate, verstanden.

In einem speziellen Experiment (Kap.6.5) wurde der Transientenrekorder durch einen Vielkanalanalysator (Tracor Northern TN 1710) mit Amplifizier-Diskriminator (EG&G Modell 1182) ersetzt. Dieses Meßgerät entspricht in seiner Wirkungsweise einem Transientenrekorder, ermöglicht aber die Aufnahme besonders langlebiger Emissionen.

2.3 Der Farbstofflaser

Für die Nachweismethode der Laser induzierten Fluoreszenz stand ein Farbstofflaser-System der Firma Lambda Physik (Typ FL 3002) zur Verfügung. Es handelt sich hierbei um einen transversal gepumpten, dreistufigen Farbstofflaser mit der Möglichkeit der Frequenzverdopplung. Als Pumplaser dient ein XeCl-Excimerlaser (Lambda Physik EMG101 MSC) mit einer Wellenlänge von 308 nm und einer Pulsenergie von 200 mJ. Die drei Stufen des Farbstofflasers bestehen aus dem Oszillator, dem Vorverstärker und dem Hauptverstärker. Die Bandbreite der Laserlinien wird dabei ausschließlich im Oszillator festgelegt. Der Oszillator wird durch einen Resonator gebildet, dessen Enden aus einem Spiegel und einem Gitter in Littrow-Anordnung bestehen. Dieses Gitter bestimmt die Linienbreite und die Wellenlängenposition der Linie. Es besitzt zwar nur 300 Linien pro mm, wird aber je nach Wellenlänge in siebter oder achter Ordnung eingesetzt. Ein Teil des Laserlichtes im Oszillator wird ausgekoppelt und in den beiden Verstärkerstufen verstärkt. Der Ausgangsstrahl des Farbstofflasers hat etwa eine Pulsdauer von 15 ns, eine Fläche von 7 mm^2 , eine Pulsenergie von bis zu 20 mJ und eine Bandbreite von etwa 10 GHz.

Das Strahlungsfeld des Lasers ist groß genug, um auch nichtlineare Effekte zu ermöglichen. Dies wurde für die Erzeugung von Laserlicht im Bereich 325 nm ausgenutzt. Dieser Wellenlängenbereich ist normalerweise mit dem eingesetzten XeCl-Pumplaser nicht zu erreichen. In dieser Arbeit wurde hierfür ein Frequenzverdopplerkristall (KDP; Lambda Physik) verwendet, der in einem nichtlinearen Prozeß (SHG : second harmonic generator) Licht der Wellenlänge 650 nm in 325 nm umwandelt. Ein Restanteil von nicht umgewandeltem Licht wurde durch ein Filterglas (UG 5; Lambda Physik) herausgefiltert. Die Effizienz dieses Prozesses war nicht besonders hoch (nur etwa 2 %). Das Nachführen des Winkels des Verdopplerkristalls zum Laserstrahl bei einer Änderung der Wellenlänge wurde durch einen im Lasersystem integrierten Mikroprozessor übernommen. Die technischen Daten des Systems sind in Tab.2.3.1 zusammengefaßt.

Die zeitliche Synchronisation zwischen Photolyse- und Farbstofflaser wurde von einer Triggereinheit kontrolliert (siehe Abb.2.2.2). Sie ermöglichte es, das Zeitintervall zwischen den beiden Lasern in 10 ns Schritten zwischen 0 und 1 ms einzustellen.

Tab.2.3.1 technische Daten des Farbstofflasersystems

Farbstoff	Wellenlänge / nm	Bandbreite ^a / cm ⁻¹	Energie ^b / mJ	Übergang
Sulforhodamin 101 (mit KDP SHG)	323 - 330	~0.5	0.5	NH(c,v=0 ← c,v=0)
p-Terphenyl	332 - 350	0.45	3	NH(A,v=0 ← X,v=0)
butyl-PBD	356 - 385	0.32	25	NH(c,v=0 ← a,v=1)
PBBO	386 - 420	0.35	8	NH(c,v=0 ← a,v=2)
Coumarin 47	440 - 484	0.36	30	NH(c,v=0 ← b,v=0)
Coumarin 307	479 - 553	0.36	20	NH(c,v=0 ← b,v=1)

a : Angaben des Herstellers

b : Energie am Ausgang des Farbstofflasers

2.4 Herstellung und Handhabung von HN_3

Bei der Handhabung von Stickstoffwasserstoffsäure ist zu beachten, daß das auch unter dem Namen Knallsäure bekannte Gas zu unkontrolliertem, explosionsartigem Zerfall neigt. Deshalb wurde in dieser Arbeit Wert darauf gelegt, die Handhabung und Herstellung der Säure unter Bedingungen durchzuführen, bei denen der Partialdruck der freien Säure höchstens 1.3 kPa beträgt. Als Darstellungsmethode wurde deshalb die Umwandlung von NaN_3 in HN_3 in wäßriger Lösung mit Hilfe eines Ionenaustauschers gewählt^{20,21}. Etwa 100 g des mit H_2SO_4 aktivierten Kationenaustauschers (DOWEX 50W 8X; Fluka) wurden in 400 ml Wasser aufgeschlämmt. In die Aufschlammung wurde eine Lösung von 10 g NaN_3 in 50 ml Wasser eingetropft. Durch Messung des pH-Wertes konnte festgestellt werden, daß der Ionenaustausch innerhalb weniger Minuten abgeschlossen war. In diese Aufschlammung wurde nun ein konstanter Stickstoffstrom von etwa 1.5 l/min eingeblasen. Durch den Stickstoffstrom wird dabei HN_3 und H_2O mitgerissen. Der Gasstrom wurde dann durch CaCl_2 vom größten Teil des Wassers befreit und durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle geleitet. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, indem die Lösung vom Ionenaustauscher abdekantiert und mit NaNO_2 die restliche HN_3 vernichtet wurde.

Die in der Kühlfalle gesammelte HN_3 (etwa 2g) wurde dann in einen mit Aceton-Trockeneis gekühlten Kühlfinger umkondensiert. Der Restanteil von Wasser blieb dabei in der Kühlfalle zurück. In diesem Kühlfinger konnte HN_3 wochenlang aufbewahrt werden. Der Dampfdruck über der Flüssigkeit betrug dabei konstant 35 Pa. Es konnte kein Anzeichen für einen Zerfall der HN_3 bei dieser Aufbewahrungsmethode festgestellt werden.

Vor Beginn jedes Versuches wurde aus dem Kühlfinger HN_3 in einen 10 l Glaskolben bis zu einem Druck von 1.3 kPa eingefüllt. Bei diesem Druck befinden sich nur etwa 250 mg der Säure in dem Glaskolben, der deshalb ohne besondere Sicherheitsvorkehrungen gehandhabt werden kann. Die Herstellung, Aufbewahrung und das Abfüllen der HN_3 erfolgte demgegenüber hinter einer Glasscheibe in einem Abzug.

Der Vollständigkeit halber sind in Tab.2.4.1 die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Stickstoffwasserstoffsäure zusammengetragen worden.

Tab.2.4.1 physikalische Eigenschaften von HN_3 Molekulargewicht : 43.03 g mol^{-1} Schmelzpunkt²² : $- 80^\circ\text{C}$ Kochpunkt²² : 37°C pK_a ²³ : 4.72Dampfdruck der reinen Säure²⁴ : $\log_{10}(P_{\text{mm}}) = 8.198 - 1643/T$ Dampfdruck der wäßrigen Lösung²⁵ :
(bei 24°C)

$C(\text{HN}_3) / \text{mol kg}^{-1}$	$P(\text{HN}_3) / \text{mm}$
1.651	101
0.902	57
0.392	25
0.102	6

2.5 Das Gasdosiersystem

Das in Abb.2.5.1 dargestellte Gasdosiersystem ermöglichte Experimente mit HN_3 unter den für dieses Gas geltenden Beschränkungen. Dies ist vor allem der zulässige Höchstpartialdruck im Vorratsbehälter K, der in dieser Arbeit mit 1.3 kPa festgelegt wurde. Unter diesen Voraussetzungen ist die Benutzung eines normalen, mit Strömungsmessern ausgerüsteten Gasmischsystems nicht möglich.

Für kinetische Experimente, bei denen sich nur HN_3 und ein Löschgas in der Zelle befanden, konnte wegen des niedrigen HN_3 -Druckes ein ganz einfaches Verfahren angewendet werden. Es wurde zuerst durch Vorexperimente die Signalintensität in 0.2 Pa reiner HN_3 festgestellt. Danach wurde das Löschgas durch das Nadelventil V2 in die Zelle eingelassen. Die Ventile V2 und BV (Federbalgventil zum Pumpsystem) wurden dabei so eingestellt, daß sich der gewünschte Löschgasdruck in der Zelle einstellte. Dann wurde durch das Nadelventil V1 soviel HN_3 zugemischt, bis sich in der Messung die in dem Vorexperiment bestimmte Signalintensität für 0.2 Pa HN_3 einstellte. Die Bestimmung des genauen HN_3 -Druckes konnte hier unterbleiben, da die Lebensdauer des betrachteten Zustandes in diesem Bereich vom HN_3 -Druck unabhängig war. Die Druckdifferenz zwischen dem Vorratsbehälter K und der Meßzelle war in den meisten Experimenten groß genug, um einen HN_3 -Fluß durch das Ventil V1 zu ermöglichen. Mußte der Löschgasdruck aber über 1.3 kPa betragen, so wurde in dem HN_3 -Vorratskolben ein Gemisch $\text{HN}_3:\text{Ar} = 1:5$ angemischt und anstelle der reinen HN_3 benutzt.

In den Messungen, bei denen zusätzlich große Mengen Ar in der Zelle nötig waren, konnte dieses einfache Verfahren nicht verwendet werden. Hier wurde dann im Vorratskolben K ein Gemisch $\text{HN}_3:\text{Ar} = 1:100$ mit einem Gesamtdruck von 90 kPa angesetzt. Der HN_3/Ar -Strom wurde dann durch den Strömungsmesser SM (MKS 1259 BG) mit dem Löschgas/Ar-Strom vereinigt, der durch die Strömungsmesser FC (Tylan FC260) angemischt wurde. Dieser Gesamtstrom wurde dann durch das Ventil V2 in die Meßzelle eingeleitet. Der Zelldruck wurde wieder durch das Zusammenspiel der Ventile V2 und BV auf den gewünschten Druck von 6.5 kPa eingestellt. Die Veränderung des Löschgasdruckes konnte jetzt sehr einfach durch Veränderung des Stromes

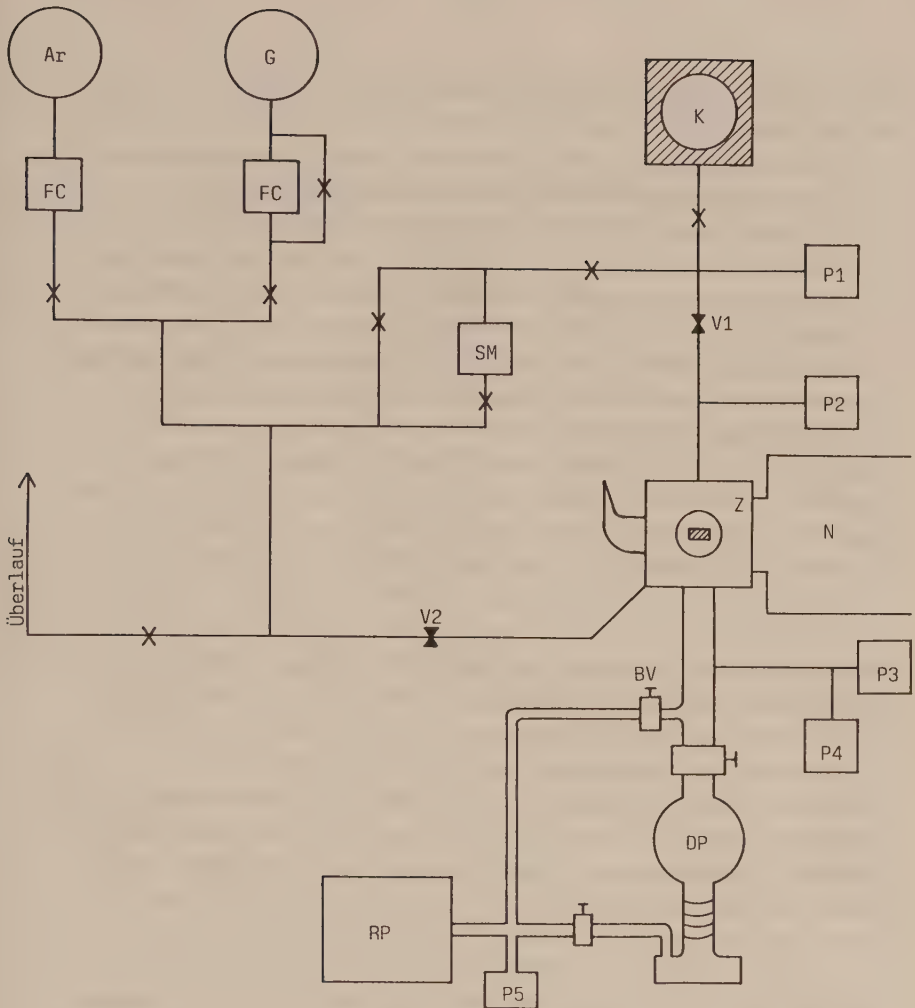


Abb.2.5.1 Das Gasdosiersystem

K : 10 l Glaskolben

G : Gasflasche

Z : Meßzelle

N : optisches Nachweissystem

P : Druckmeßköpfe

X : Kipphebelventile

V : Nadelventil

BV : Federbalgventil

DP : Öldiffusionspumpe

RP : Rotationspumpe

FC : Strömungsmesser Tylan

SM : Strömungsmesser MKS

durch den entsprechenden Löschgas-Strömungsmesser erfolgen. Alle anderen Einstellungen blieben konstant.

Für die Dosierung eines HN_3 -Ar-Gemisches mußte ein Strömungsmesser der Firma MKS verwendet werden, da diese Geräte ein Arbeiten schon bei einer Druckdifferenz zwischen Vorratskolben und Zelle von etwa 6 kPa erlaubten. Geräte der Firma Tylan konnten nur für Gase eingesetzt werden, die die Einstellung eines konstanten Vordruckes von etwa 200 kPa ermöglichten. Alle Strömungsmesser wurden vor Beginn einer jeden Messung kalibriert. Dies geschah durch Messung des Druckanstiegs in der Meßzelle bei den verschiedenen Strömungsmessereinstellungen. Aus diesem Druckanstieg, der Temperatur und dem Zellvolumen von 1.8 l wurde dann der Gasstrom berechnet. Auf diese Weise wurden alle Ströme kalibriert, die hinterher in der Messung benutzt werden sollten. Der Partialdruck eines jeden Gases während der Messung konnte dann aus dem Verhältnis Gasstrom/Gesamtstrom multipliziert mit dem Zelldruck erhalten werden.

Auf die beschriebene Art und Weise konnten alle Gase außer H_2O dosiert werden. Für H_2O wurden zwei abweichende Verfahren eingesetzt. Für Messungen ohne Ar wurde H_2O einfach aus der Gasphase eines Vorratskolbens, in dem sich destilliertes Wasser befand, angesaugt. Für Messungen mit Ar wurde ein Sättigersystem benutzt. Es bestand aus einem mit Eis/Wasser auf 273 K gekühlten Kolben, in dem sich wiederum destilliertes Wasser befand. Durch eine Glasfritte wurde durch das Wasser ein bekannter Ar-Strom geleitet. Der Partialdruck an Wasser in diesem Ar-Strom nach Verlassen des Sättigers konnte der Literatur²² entnommen werden (609 Pa bei 273 K).

Die in dieser Arbeit verwendeten Gase (außer NO) wurden bei den Messungen ohne besondere Reinigungsverfahren eingesetzt. Ihre von den Herstellern angegebenen Reinheitsgrade sind in Tab.2.5.1 aufgelistet. Für NO ist bekannt, daß die hauptsächliche Verunreinigung aus NO_2 besteht. Deshalb wurde zur Reinigung eine mit Pentan fest/flüssig gekühlte Falle eingesetzt. In dieser Falle wurde das vorhandene NO_2 bei 144 K ausgefroren.

Tab.2.5.1 Reinheit der verwendeten Gase

Gas	Reinheit	Bemerkung
He	$\geq 99.996 \%$	c
Ar	$\geq 99.999 \%$	c
Kr	$\geq 99.99 \%$	c
Xe	$\geq 99.99 \%$	c
SF ₆	$\geq 99.8 \%$	d
N ₂	$\geq 99.999 \%$	c
H ₂	$\geq 99.999 \%$	c
D ₂	$\geq 99 \%$	a
CO	$\geq 99.997 \%$	c
O ₂	$\geq 99.998 \%$	c
NO	$\geq 99.85 \%$	c,e
CO ₂	$\geq 99.995 \%$	c
N ₂ O	$\geq 99.99 \%$	b
CH ₄	$\geq 99.995 \%$	c

a : Isotopenreinheit; Carl Roth KG

b : Air Liquide

c : Messer Griesheim

d : Linde

e : zur Entfernung von NO₂ durch eine Kühlfalle gereinigt

Kühlmittel : Pentan fest/flüssig , T=144 K

3. Auswertung der Spektren

In dieser Arbeit wurden die Zustände $NH(X, v=0)$, $NH(A, v=0, 1)$, $NH(a, v=0, 1)$, $NH(b, v=0)$ und $NH(c, v=0, 1)$ spektroskopisch untersucht. Für die Zustände $NH(A)$ und $NH(c)$ diente deren spontane Fluoreszenz als Nachweis, während der Grundzustand $NH(X)$ und die metastabilen Zustände $NH(a)$ und $NH(b)$ mit der Methode der Laser induzierten Fluoreszenz untersucht wurden. Die für die Auswertung der dabei erhaltenen Spektren benutzten Verfahren sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

3.1 Emissionsspektroskopie

Bei der Photolyse von HN_3 mit einem Excimerlaser werden die NH -Moleküle während des ca. 15 ns dauernden Laserpulses erzeugt. Danach können Prozesse wie Abstrahlung, Prädissoziation, Relaxation und Löschreaktionen die durch die Photodissoziation erzeugten Populationen verändern. Will man nun aus der Messung der direkten Fluoreszenz auf die ursprünglich gebildeten Populationen zurückschließen, müssen die anderen Prozesse berücksichtigt werden. Im folgenden soll das Verfahren beschrieben werden, mit dem die Spektren des Zustandes $NH(c)$ ausgewertet wurden.

Die Intensität einer Emissionslinie läßt sich bei Abwesenheit der anderen, oben erwähnten Prozesse nach Gl. 3.1.1 beschreiben²⁶ :

$$I_{em} = C \cdot \tilde{\nu}^4 \cdot N_J \cdot \frac{S_{J'J''}}{2J' + 1} \quad \text{Gl. 3.1.1}$$

- I_{em} : Intensität der Emissionslinie, Energiefluß
 C : Konstante für den betrachteten Übergang; enthält die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ik}
 $\tilde{\nu}$: Wellenzahl des Übergangs
 Q_r : Zustandssumme der Rotation
 $S_{J'J''}$: Linienstärke oder Hönl-London-Faktor des Übergangs
 $F_{J'}$: Rotationsenergie des oberen Zustandes
 T_{rot} : Rotationstemperatur

In dieser Gleichung kann zusätzlich angenommen werden, daß die Rotationszustände gemäß einer Boltzmann-Verteilung besetzt sind. In diesem Fall läßt sich die gesamte Verteilung durch einen Parameter, die Rotationstemperatur, beschreiben.

$$N_{J'} = \frac{\sum S_{J'-J''}}{Q_r} \exp(-F_{J'} / kT_{\text{rot}}) N_{\text{ges}} \quad \text{Gl.3.1.2}$$

In der von Herzberg angegebenen Gleichung wird die Intensität einer Linie als Energiefluß verstanden. Da in den hier erhaltenen Spektren jedoch ein Photonenfluß gemessen wurde, ist Gl. 3.1.1 entsprechend der Energie eines Photons korrigiert worden. Faßt man nun zusätzlich alle Konstanten zusammen, kann folgende Beziehung erhalten werden :

$$I_{\text{em}} = C \tilde{\nu}^3 S_{J'-J''} \exp(-F_{J'} / kT_{\text{rot}}) N_{\text{ges}} \quad \text{Gl.3.1.3}$$

Die Hönl-London-Faktoren wurden dem Buch von Herzberg²⁶ entnommen und sind in der folgenden Tabelle für die beiden betrachteten Übergänge angegeben :

Tabelle 3.1.1 : Hönl-London-Faktoren der Übergänge $\text{NH}(c^1_{\Pi} - a^1_{\Delta})$ und $\text{NH}(c^1_{\Pi} - b^1_{\Sigma^+})$

Zweig	$\text{NH}(c^1_{\Pi} - a^1_{\Delta})$	$\text{NH}(c^1_{\Pi} - b^1_{\Sigma^+})$
$J' - J'' = +1$	$(J' - 2)(J' - 1) / (2J')$	$(J' + 1) / 2$
$J' - J'' = 0$	$(J' - 1)(J' + 2)(2J' + 1) / 2J'(J' + 1)$	$(2J' + 1) / 2$
$J' - J'' = -1$	$(J' + 2)(J' + 3) / (2J' + 2)$	$J' / 2$

Die einzelnen Hönl-London-Faktoren sind dabei so normiert, daß die Summenregel der Rotation ($\sum_{J'} (S_{J'-J''}) = 2J' + 1$) erfüllt wird.

Von den oben angegebenen Prozessen, die die Population des betrachteten Zustandes beeinflussen, wurde für die Auswertung nur noch die Prädissoziation des $\text{NH}(c,v=0,1)$ -Zustandes berücksichtigt. Der Einfluß der Relaxations- und Löschprozesse wurde durch die experimentellen Parameter (geringer HN_3 -Druck) so klein gehalten, daß er nicht berücksichtigt werden mußte.

Der zeitliche Verlauf der Konzentration eines Rotationszustandes unter den erwähnten Bedingungen spiegelt sich in der empfangenen Fluoreszenzintensität wieder. Damit gehorcht die Fluoreszenzintensität $I(t)$ einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Abklingzeit (Lebensdauer des Zustandes) setzt sich dabei aus dem Übergangsmoment A_R , der Löschrate A_Q und der Prädissoziationsrate A_D zusammen.

$$I(t) = I_0 \exp(-t / \tau) \quad \text{Gl.3.1.4}$$

$$\tau^{-1} = A_R + A_D + A_Q = A_t$$

Die Anfangsintensität I_0 kann man aus Randbedingungen erhalten: unter der Annahme, daß der Rotationszustand nur durch Strahlung entvölkert wird, ist die gesamte abgestrahlte Fluoreszenzintensität proportional der ursprünglichen Bevölkerung $N_{J'}$ des Zustandes.

$$\int_0^{\infty} I(t) dt = I_0 / A_R = C' N_{J'} \frac{S_{J'J''}}{2J'+1} \quad (\text{für } A_D + A_Q = 0)$$

$$I(t) = C' N_{J'} A_R \exp(-t / \tau) \frac{S_{J'J''}}{2J'+1} \quad \text{Gl.3.1.5}$$

Die gesamte gemessenen Fluoreszenzintensität I_{gem} erhält man nun durch Integration von $I(t)$ in den vom Zeittor des Meßinstrumentes (Gate des Boxcars) vorgegebenen Grenzen t_a und t_e .

$$I_{\text{gem}} = \int_{t_a}^{t_e} I(t) dt$$

$$I_{\text{gem}} = C \cdot N_{J'} \frac{A_r}{A_t} \left(\exp(-t_a/\tau) - \exp(-t_e/\tau) \right) \frac{S_{J'J''}}{2J'+1} \quad \text{Gl. 3.1.6}$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 3.1.1 und 3.1.2 wird die gesuchte Beziehung erhalten :

$$I_{\text{gem}} = C S_{J'J''} \tilde{v}^3 \frac{A_r}{A_t} \left[\exp(-t_a/\tau) - \exp(-t_e/\tau) \right] \exp(-F_{J'}/kT) N_{\text{ges}}$$

$$I_{\text{gem}} = C F_{\text{em}}(J'J'') \exp(-F_{J'}/kT_{\text{rot}}) N_{\text{ges}} \quad \text{Gl. 3.1.7}$$

$$F_{\text{em}}(J'J'') = S_{J'J''} \tilde{v}^3 \frac{A_r}{A_t} \left(\exp(-t_a/\tau) - \exp(-t_e/\tau) \right) \quad \text{Gl. 3.1.8}$$

Gleichung 3.1.7 wurde für die Auswertung der in dieser Arbeit erhaltenen Spektren des Systems $\text{NH}(c, v=0 \rightarrow a, v=0, 1)$ und $\text{NH}(c, v=0 \rightarrow b, v=0)$ benutzt. Die dafür nötigen Faktoren $F_{\text{em}}(J'J'')$ sind in Tabelle 9.3.1 zusammen mit den entsprechenden Hönl-London-Faktoren $S_{J'J''}$ zusammengestellt. Die Übergangsmomente A_{T} und Prädissoziationsraten A_{d} sind der Arbeit von Smith und Hsu²⁷ entnommen.

Die Faktoren $F_{\text{em}}(J'J'')$ sind dabei so normiert, daß $F_{\text{em}}(J'=2, J''=2)$ gleich $S_{J'=2, J''=2}$ wird. Die Proportionalitätskonstante C in Gleichung 3.1.7 enthält deshalb neben Faktoren wie der Sammeleffizienz des Nachweissystems und der Rotationszustandssumme auch einen entsprechenden Normierungsfaktor.

Für den Übergang $\text{NH}(c, v=1 \rightarrow a, v=0)$ liegen keine Werte für die Übergangsmomente A_{T} und A_{d} vor. Die von Smith et al.¹⁸ gemessenen Lebensdauern $\tau=1/A_{\text{t}}$ zeigen jedoch keine große Abhängigkeit vom Rotationszustand (siehe Tabelle 9.1.2). Deshalb wurden für die Auswertung dieser Spektren die Hönl-London-Faktoren anstelle der Faktoren $F_{\text{em}}(J'J'')$ herangezogen.

Der genaue Ablauf der Auswertungen wird am Ende von Kapitel 3.2 beschrieben. Der einzige Unterschied zur dort beschriebenen Auswertung von LIF-Spektren besteht in der Benutzung der Faktoren $F_{\text{em}}(J'J'')$ anstelle der Faktoren F_{LIF} .

3.2 Laser induzierte Fluoreszenz

Unter Laser induzierter Fluoreszenz versteht man ein Experiment, in dem ein Molekül durch Absorption von Laserlicht aus einem unteren Zustand in einen elektronisch höher gelegenen Zustand angehoben wird. Die Fluoreszenz des oberen Zustandes wird beobachtet und kann zur Untersuchung von Eigenschaften sowohl des oberen als auch des unteren elektronischen Zustandes benutzt werden. Dies geschieht in zwei verschiedenen Experimenten. In der Fluoreszenzspektroskopie wird die Wellenlänge des Lasers auf einen Übergang des Moleküls fest eingestellt und die Fluoreszenz des oberen Zustandes durch einen Monochromator spektral zerlegt.

In dieser Arbeit wurde jedoch fast ausschließlich die Methode der Anregungsspektroskopie angewandt. Dazu wurde die Wellenlänge des Farbstofflasers kontinuierlich verändert und die gesamte Fluoreszenz des oberen Zustandes durch einen sehr breitbandig eingestellten Monochromator empfangen. Mit dieser Methode wurden die Zustände $NH(a, v=0)$, $NH(a, v=1)$ und $NH(b, v=0)$ untersucht. Als oberer Zustand wurde jeweils $NH(c, v=0)$ gewählt. Der Zustand $NH(c, v=1)$ konnte wegen seiner großen Prädissoziation¹⁸ nicht eingesetzt werden.

Für die Auswertung von LIF-Spektren sind mehrere Prozesse zu berücksichtigen. Besteht Resonanz zwischen der Wellenlänge des Farbstofflasers und einem Übergang des betrachteten Moleküls, so wird das Molekül durch Absorption des Laserlichts in den elektronisch angeregten Zustand angehoben. Da es sich hier um einen resonanten Prozeß mit einer sehr schmalbandigen Lichtquelle handelt, wird aus einem definierten unteren Quantenzustand nur ein definierter (v , J , Λ) oberer Quantenzustand bevölkert. Dieser obere Zustand kann dann durch Stöße mit den umgebenden Molekülen in einen anderen Rotations-Vibrations-Zustand relaxieren oder ganz gelöscht werden, er kann durch Prädissoziation verschwinden oder er kann abstrahlen.

Es wurde in einem gesonderten Experiment (Fluoreszenzspektroskopie) festgestellt, daß unter Meßbedingungen höchstens 2% der angeregten Moleküle des oberen Zustandes relaxieren. Deshalb wurde Rotations-Vibrations-Relaxation nicht berücksichtigt.

In 0.65 Pa HN_3 ändert sich die Lebensdauer der NH(c) -Moleküle ($J=1$ bis 7) um etwa 5%. Da dieser Verlustprozeß sehr klein ist und kaum von der Rotationsquantenzahl abhängt, wurde auch er bei der Analyse nicht berücksichtigt. Prädissoziation konnte jedoch nicht vernachlässigt werden, da für höhere Rotationszustände von NH(c,v=0) mehr als die Hälfte der Moleküle dissoziieren²⁷.

Die Fluoreszenz von NH(c) kann durch stimulierte Emission während der Dauer des Laserlichtes oder durch spontane Emission erfolgen. Die stimulierte Emission ist abhängig von dem Strahlungsfeld des Lasers und dem betrachteten Übergangsmoment²⁸. Sie führt dazu, daß die beobachtete spontane Emission nicht mehr linear vom Strahlungsfeld des Lasers abhängt.

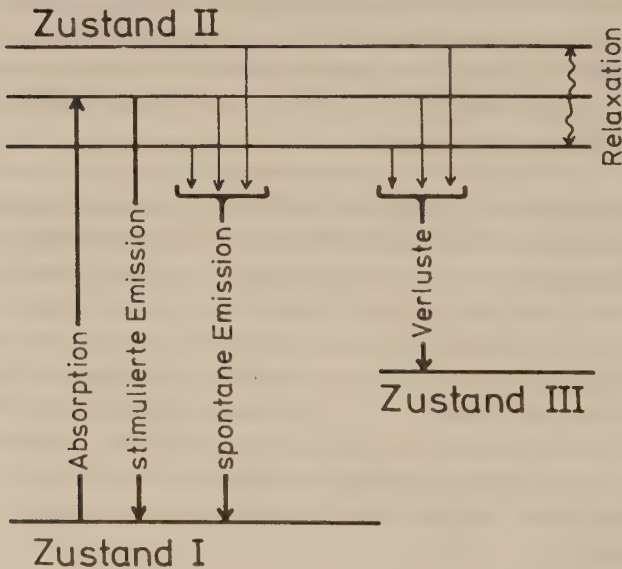


Abbildung 3.2.1 : allgemeines Schema eines LIF-Experimentes

Alle diese Prozesse sind in einer Theorie berücksichtigt, die von Cordova et al.²⁹ für die Auswertung von LIF-Spektren entwickelt wurde. Diese Autoren sind von einem Modell ausgegangen, in dem drei Zustände des Moleküls behandelt werden. Das Molekül wird von einem Zustand I durch den Farbstofflaser in den Zustand II gepumpt. Zwischen diesen beiden Zuständen findet der Absorptionsvorgang und die stimulierte und spontane Emission statt. Sämtliche Verlustprozesse wie Prädissoziation und Löschen des oberen Zustandes II finden zwischen Zustand II und III statt. Die vom Beobachter empfangene Fluoreszenzintensität wird dann durch folgende Gleichung beschrieben :

$$I_a(t) = \frac{k B_1 \rho A_R}{l_1 - l_2} (\exp(-l_1 \cdot t) - \exp(-l_2 \cdot t)) N_{J''} \quad \text{Gl.3.2.1}$$

$$I_b(t) = \frac{k B_1 \rho A_R}{l_1 - l_2} (\exp(-l_1 \cdot P_L) - \exp(-l_2 \cdot P_L)) \exp((P_L - t)/\tau) N_{J''} \quad \text{Gl.3.2.2}$$

$$l_{1,2} = 1/2 ((B_1 + B_2)\rho + \tau^{-1} \pm \sqrt{((B_1 + B_2)\rho + \tau^{-1})^2 - 4B_1\rho w})$$

$I_a(t)$: Fluoreszenzsignal während der Dauer des Farbstofflasers

$I_b(t)$: Fluoreszenzsignal nach dem Farbstofflaser

k : Sammeleffizienz des Nachweissystems

ρ : Strahlungsfeld des Lasers

B_1 : Einstein-Koeffizient für Absorption

B_2 : Einstein-Koeffizient für stimulierte Emission

A_R : Übergangsmoment des betrachteten Übergangs

τ : Fluoreszenzlebensdauer des oberen Zustandes

w : Rate aller Verlustprozesse $w = A_t - A_R$

$N_{J''}$: Rotationspopulation des unteren Zustandes zu Beginn des Experiments

P_L : Dauer des Laserpulses

Aus Gleichung 3.2.2 läßt sich durch Integration in den durch das Boxcar-Meßtor festgelegten Grenzen t_a und t_e die empfangene integrale Fluoreszenzintensität erhalten.

$$I = \int_{P_L+t_a}^{P_L+t_e} I_b(t) dt \quad \tau^{-1} = \sum A_R + A_d + A_q$$

$$I = \frac{k B_1 \rho \tau A_R}{l_1 - l_2} [\exp(-l_1 P_L) - \exp(-l_2 P_L)] [\exp(-t_a/\tau) - \exp(-t_b/\tau)] N_J''$$

$$I = \frac{k B_1 \rho}{l_1 - l_2} (\exp(-l_1 P_L) - \exp(-l_2 P_L)) \frac{A_R}{\sum A_R} F_{gate} N_J'' \quad \text{Gl. 3.2.3}$$

$$F_{gate} = \frac{\sum A_R}{\sum A_R + A_d + A_q} (\exp(-t_a/\tau) - \exp(-t_e/\tau)) \quad \text{Gl. 3.2.4}$$

Die Gl. 3.2.3 zeigt zwei interessante Grenzwerte :

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} (I) = k \frac{B_1}{B_1 + B_2} \left(1 - \exp(-(B_1 + B_2)\rho P_L) \right) \frac{A_R}{\sum A_R} F_{gate} N_J''$$

$$= k \frac{g_2}{g_1 + g_2} \frac{A_R}{\sum A_R} F_{gate} N_J'' \quad \text{Gl. 3.2.5}$$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} (I) = k B_1 \rho \tau (1 - \exp(-P_L/\tau)) \frac{A_T}{\sum A_T} F_{gate} N_J''$$

für kleine P_L gilt

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} (I) = k B_1 \rho P_L \frac{A_T}{\sum A_T} F_{gate} N_J'' \quad \text{Gl.3.2.6}$$

Im Fall totaler Sättigung (Gl. 3.2.5) wird die Intensität also unabhängig von der eingestrahlten Laserleistung, während sie ohne Sättigung proportional der Laserleistung ist (Gl.3.2.6).

Die in diesen Gleichungen vorkommenden Einstein-Koeffizienten für Absorption und stimulierte Emission können auf die Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ik} zurückgeführt werden²⁸ :

$$B_{21} = \frac{\lambda^3}{8 \pi h} A_{21}(J'J'') \quad g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad \text{Gl.3.2.7}$$

$$A_{21}(J'J'') = \frac{S_{J'J''}}{2J'+1} A_{21} \quad S_{J'J''} : \text{Hönl-London-Faktor}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten A_{21} sind für die einzelnen Rotationsübergänge des Systems $\text{NH}(c,v=0 - a,v=0)$ bekannt und wurden zusammen mit den Lebensdauern für $\text{NH}(c,v=0,J)$ den Arbeiten von Smith et al.¹⁸ und Smith und Hsu²⁷ entnommen. Diese Arbeiten enthalten alle nötigen Daten auch über die Prädissoziation von $\text{NH}(c,v=0)$. Die benutzten Daten sind im Anhang in Tabelle 9.1.1 und 9.1.2 zusammengefaßt worden.

Für die Übergänge $\text{NH}(c,v=0 - b,v=0)$ und $\text{NH}(c,v=1 - a,v=0)$ sind in der Literatur relative Übergangswahrscheinlichkeiten veröffentlicht :

$$A(\text{NH}(c,v=0-b,v=0)) = 0.04132 \quad A(\text{NH}(c,v=0-a,v=0)) \quad \text{Hay und Dunning}^{30}$$

$$A(\text{NH}(c,v=0-b,v=0)) = 0.0328 \quad A(\text{NH}(c,v=0-a,v=0)) \quad \text{Lents}^{31}$$

$$A(\text{NH}(c,v=0-a,v=1)) = 0.0457 \quad A(\text{NH}(c,v=0-a,v=0)) \quad \text{Lents}^{31}$$

Bei der Arbeit von Hay und Dunning³⁰ handelt es sich um eine theoretische Berechnung der gebundenen Zustände des NH -Radikals. Der berechnete Wert für die relative Übergangswahrscheinlichkeit stimmt sehr gut mit dem von Lents³¹ experimentell bestimmten überein. In dieser Arbeit wurden die von Lents³¹ angegebenen Werte benutzt. Da hier jedoch keine Rotationsabhängigkeit wie in der Arbeit von Smith und Hsu²⁷ angegeben ist, der obere Zustand $\text{NH}(c,v=0)$ jedoch gleich ist, wurden die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten von Lents³¹ mit den Werten von Smith und Hsu²⁷ skaliert. Die Hönl-London-Faktoren wurden dem Buch von Herzberg²⁶ für die entsprechenden Übergänge entnommen (siehe Kapitel 3.1).

Ist das Strahlungsfeld des Lasers ρ bekannt, reduziert sich Gleichung 3.2.3 auf eine Proportionalität des gemessenen Signals I zur Rotationspopulation des unteren Zustandes $N_{J''}$. Als Proportionalitätskonstante wurde hier F_{LIF} benutzt. Nimmt man weiter für die Rotationspopulation eine Form der Boltzmannverteilung an, so ergibt sich Gleichung 3.2.8.

$$I = \frac{Q_T}{2J''+1} F_{\text{LIF}} N_{J''} \quad \text{Gl.3.2.8}$$

$$F_{LIF} = \frac{k B_1 \rho}{l_1 - l_2} \left(\exp(-l_1 \cdot P_L) - \exp(-l_2 \cdot P_L) \right) \frac{A_R}{\sum A_R} F_{gate} \frac{2J''+1}{Q_R} \quad \text{Gl.3.2.9}$$

$$\frac{N_{J''}}{N_{ges}} = \frac{2J''+1}{Q_R} \exp \left(-F_{J''} / kT_{rot} \right)$$

$$I = F_{LIF} \cdot \exp \left(-F_{J''} / kT_{rot} \right) \cdot N_{ges}$$

$$\ln(I / F_{LIF}) = -1/kT_{rot} \cdot F_{J''} + \ln(N_{ges}) \quad \text{Gl.3.2.10}$$

Gleichung 3.2.10 wurde für die Auswertung aller in dieser Arbeit beschriebenen LIF-Spektren benutzt (außer für Abb. 3.2.2). Mit Hilfe der Gleichung 3.2.9 wurden die Faktoren F_{LIF} für die einzelnen Übergänge berechnet. Sie sind in den Tabellen 9.2.1 bis 9.2.3 aufgelistet. Dabei sind alle Faktoren eines Übergangs so normiert worden, daß $F_{LIF}(Q_2) = 1$ wurde.

Um das Strahlungsfeld des Farbstoff-Lasers experimentell zu bestimmen, konnte ein Verfahren ausgenutzt werden, wie es von Zabarnick et al.³² beschrieben wurde. Wird unter Bedingungen gearbeitet, bei denen die Übergänge teilweise gesättigt sind (das heißt, die gemessene Fluoreszenzintensität ist nicht mehr proportional der eingestrahlenen Laserenergie), so kann durch Intensitätsvergleich von stark gesättigten zu schwächer gesättigten Linien das Strahlungsfeld des Lasers bestimmt werden.

Dies geschah hier durch Vergleich der unter identischen Bedingungen gemessenen Intensitäten der Linien Q(3) und R(3) des Übergangs NH(c,v=0 - a,v=0). Der Strahl des Farbstofflasers wurde dazu nicht durch eine Linse aufgeweitet. Dies ergab einen um einen Faktor 500 höheren Fluß an Laserlicht als unter normalen Bedingungen. Da beide Linien vom gleichen

unteren Zustand ausgehen, sollten für den nicht gesättigten Fall beide Intensitäten im Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten (oder nach Gl.3.2.7 im Verhältnis der Hönl-London-Faktoren) stehen. Im Fall von Sättigung sollte die Q-Linie aufgrund ihrer höheren Übergangswahrscheinlichkeit stärker betroffen sein und eine geringere Intensität als erwartet zeigen. Für das Linienpaar R_3 und Q_3 des Übergangs $NH(c,v=0 - a,v=0)$ wurde ein Intensitätsverhältnis von $I_R/I_Q=0.667$ gemessen. Die Hönl-London-Faktoren stehen aber im Verhältnis $S_R/S_Q=0.256$. Dies bedeutet, daß die Intensität der R-Linie um einen Faktor 2.6 zu groß ist.

Die Verhältnisse $I_R/I_Q \cdot S_Q/S_R$ und $I_P/I_Q \cdot S_Q/S_P$ sind in die Tabellen 9.2.1 und 9.2.2 für verschiedene Strahlungsfelder mit aufgenommen worden. Die Intensität I wurde dabei nach Gl.3.2.8 berechnet. Bei einem Strahlungsfeld von $1.02 \cdot 10^{-10} \text{ J s m}^{-3}$ wird hier für die Linien R_3 und Q_3 ein Verhältnis von 2.6 berechnet. Das Verhältnis der beiden Linienintensitäten stellt dabei ein sehr empfindliches Maß für das Strahlungsfeld dar. Schon eine Reduktion dieses Strahlungsfeldes um einen Faktor 10 würde genügen, um die Linien im Verhältnis von 1 erscheinen zu lassen. Für normale Messungen wurde dieses Strahlungsfeld durch die Aufweitung des Strahles und durch Verluste an der Linse um einen Faktor 500 erniedrigt. Die für dieses Strahlungsfeld von $2 \cdot 10^{-13} \text{ J s m}^{-3}$ berechneten Faktoren F_{LIF} sind in Tabelle 9.2.2 aufgelistet. Hier stehen die R- und Q-Linien fast im Verhältnis von 1. Der kleine Unterschied zu 1 erfolgt durch unterschiedliche Übergangswellenlängen und geringfügige Unterschiede in den Übergangswahrscheinlichkeiten.

Bei dem zuvor beschriebenen Experiment (ohne Strahlaufweitung) wurde eine Farbstoff-Laserenergie von etwa 0.1 mJ gemessen. Der Durchmesser des Laserstrahls betrug etwa 3 mm und die Bandbreite des Lasers $1.5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (0.5 cm^{-1}) bei einer Pulsdauer von 15 ns. Daraus läßt sich nach folgender Gleichung das Strahlungsfeld des Lasers berechnen :

$$\rho = \frac{E}{c \cdot P_L \cdot F_A \cdot \Delta \nu} = 2.1 \cdot 10^{-10} \text{ J s m}^{-3} \quad \text{Gl.3.2.11}$$

E : gemessene Pulsenergie

P_L : Pulsdauer

F_A : Fläche des Farbstoff-Laserstrahls

$\Delta \nu$: Bandbreite des Lasers

Dieser berechnete Wert stimmt relativ gut mit dem durch Intensitätsvergleich experimentell bestimmten Wert von $1 \cdot 10^{-10} \text{ J s m}^{-3}$ überein, wenn man bedenkt, daß Gleichung 3.2.11 nur eine grobe Abschätzung des Strahlungsfeldes liefern kann. Auch die Messungen von Zabarnick et al.³² zeigten einen Faktor zwei zwischen Rechnung und Experiment, doch war bei ihnen das berechnete Strahlungsfeld kleiner als das gemessene.

Anhand dieses Beispiels kann man sehen, daß Sättigungseffekte Zweige eines Übergangs ungleich stark betreffen können. Der Intensitätsvergleich zwischen Q,R und P-Zweig in Tabelle 9.2.1 zeigt, daß sich der P-Zweig für niedrige Quantenzustände fast normal verhält, während der R-Zweig um einen Faktor 2 bis 2.5 zu groß wird. Genau dieser Effekt konnte experimentell nachvollzogen werden. Abbildung 3.2.2 zeigt die Auswertung eines Spektrums, das unter teilweise gesättigten Bedingungen aufgenommen wurde. Für die Auswertung wurden hier anstelle der Faktoren F_{LIF} die Hönl-London-Faktoren $S_{J,J'}$ benutzt. Der R-Zweig scheint hier um einen Faktor 2 gegenüber dem Q und P-Zweig parallel verschoben zu sein. Bei richtiger Auswertung nach Gl.3.2.10 fallen alle drei Zweige aufeinander.

Da bei den anderen betrachteten Übergängen der für diese Effekt entscheidende Faktor $\rho \cdot A_{ik}$ etwa der gleiche ist, wurden auch dort unter normalen Meßbedingungen keine Sättigungseffekte festgestellt.

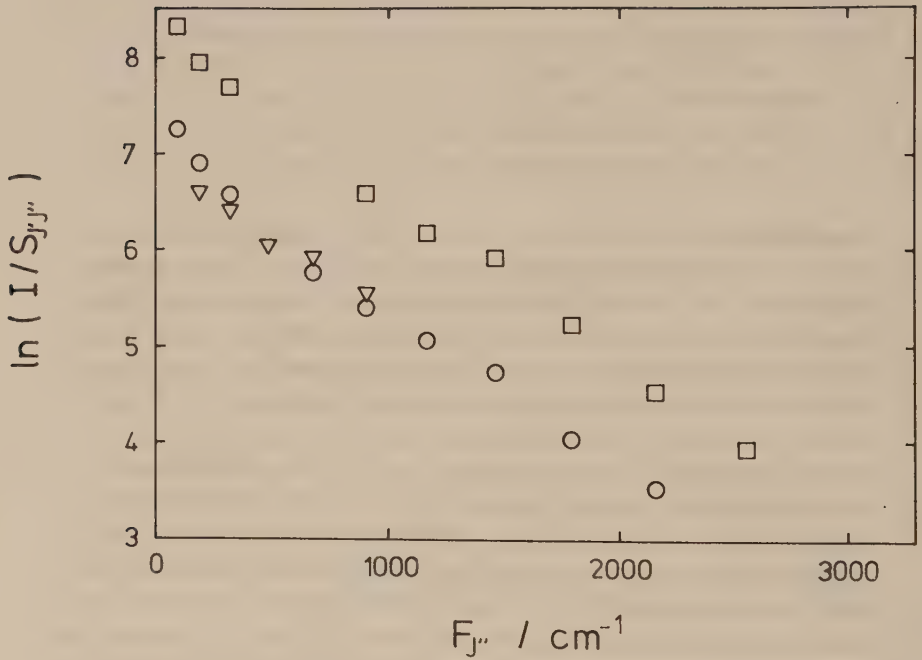


Abb.3.2.2 Auftragung der LIF-Intensitäten des Übergangs $\text{NH}(c, v=0 \leftarrow a, v=0)$ gegen die Rotationsenergie des unteren Zustandes in der ArF-Laserphotolyse von Ammoniak³⁵

Ammoniakdruck : 6.5 Pa

Photolyselaserenergie : 60 mJ

Strahlungsfeld des Farbstofflasers : $1 \cdot 10^{-10} \text{ J s m}^{-3}$

Zeitintervall zwischen Photolyse- und Farbstofflaser : 2 μs

□ : R-Zweig

○ : Q-Zweig

▽ : P-Zweig

Im folgenden soll der genaue Ablauf der Messungen und der Auswertung in Stichworten beschrieben werden :

- die vom Photomultiplier empfangene und in eine Spannung umgewandelte Fluoreszenzintensität wird vom Boxcarintegrator in der durch das Gate definierten Meßzeit integriert,
- die Ausgangsspannung des Boxcars wird nach jedem Laserschuß vom Digitalvoltmeter in einen Datenwert gewandelt und an den Rechner übergeben,
- der Rechner empfängt die Datenwerte und speichert sie in der Reihenfolge des Eintreffens ab,
- nach der Messung werden die abgespeicherten Daten auf dem Plotter ausgezeichnet und die Linien zugeordnet,
- um Nullpunktsdriften des Boxcars auszugleichen, wird das Gesamtspektrum in mehrere Teile geteilt und der Nullpunkt in jedem Teil gesondert bestimmt und im Rechner abgezogen,
- jede Linie wird im Rechner integriert. Dieses Integral stellt die Intensität I der Linie dar. Aus der Trigger-Frequenz der Laser und dem Wellenlängeninkrement des Farbstofflasers läßt sich die jeweilige Wellenlänge der Linie berechnen.
- die Auftragung $\ln(I/F_{LIF})$ gegen die Rotationsenergie $F_{J''}$ liefert die gewünschten relativen Rotationspopulationen $N_{J''}$. Gehorcht die Rotationsverteilung einer Boltzmann-Verteilung, kann aus der Steigung der Auftragung die Rotationspopulation bestimmt werden (siehe Gl.3.2.10). Das hierbei benutzte Regressionsverfahren wird in Kap.3.4 beschrieben.

3.3 Spektrensimulation

Neben der üblichen Auswertung von Spektren, die aus der Zuordnung und Vermessung einzelner, voneinander getrennter Linien besteht, wurde in dieser Arbeit auch der Vergleich zwischen experimentell gemessenen und simulierten Spektren als Auswertungsmethode benutzt. Diese Vergleichsmethode besitzt den Vorteil, daß auch Spektren oder Spektrenteile aus überlagerten Linien für eine Auswertung herangezogen werden können.

Ansatzpunkt für die Simulationen war der Gedanke, daß sich eine Bande aus überlagerten Linien einfach durch Addition der beteiligten Linienintensitäten beschreiben läßt. Diese Addition darf natürlich an jeder Wellenlängenposition nur die Intensitätsbeiträge berücksichtigen, die durch die Lage der einzelnen Linien und durch die Spaltfunktion des Monochromators definiert werden. Aus diesem Grund wurde zuerst die Spaltfunktion des Monochromators durch Vermessung einer einzelnen Linie bestimmt. Es zeigte sich, daß sich die Spaltfunktion bei allen Auflösungen sehr gut durch eine einfache Dreiecksfunktion beschreiben läßt.

Die Simulation einer Bande begann mit dem Erstellen einer Liste von Linienpositionen mit dazugehörigen Intensitäten. Die Positionen der Linien der Singulettübergänge wurde aus Molekülparametern berechnet (siehe Kap.4.1 und 4.2). Für den Triplettübergang standen jedoch keine analytischen Ausdrücke zur Verfügung. Deshalb wurden hier die von anderen Autoren experimentell bestimmten Übergangswellenlängen direkt benutzt (siehe Kap.4.3). Es wurden jedoch nur die Linien der neun Hauptzweige in den Simulationen verwendet. Die Intensität der Satellitenlinien war bei den vorgegebenen, groben Auflösungen zu vernachlässigen. Diese Satellitenlinien sind jedoch bei dem Vergleich hochaufgelöster Spektren, insbesondere bei Linien niedriger Rotationsquantenzahlen, von Bedeutung.

Die Intensitäten der Linien wurden nach Gl.3.1.3 aus den Hönl-London-Faktoren und den Rotationspopulationen berechnet. Für die Singulettübergänge wurden die in Tab.3.1.1 zusammengefaßten Hönl-London-Faktoren benutzt. Für den Triplettübergang konnten die von Schadee^{33,34} entwickelten Gleichungen für die Berechnung der Hönl-London-Faktoren herangezogen werden. Für die Rotationspopulation wurde entweder eine Boltzmannverteilung (charakterisiert durch eine Rotationstemperatur) angenom-

men oder es wurden direkt bestimmte Populationen eingesetzt.

Jede der Linien wurde dann mit einer Dreiecksfunktion gefaltet. Die Basisbreite des Dreiecks entsprach dabei der doppelten Auflösung des Monochromators. (Die Auflösung wird bei der Aufnahme des experimentellen Spektrums durch die reziproke Lineardispersion und durch die Spaltbreite vorgegeben.) Die Fläche des Dreiecks entsprach der gewünschten Linienintensität. Abschließend wurden an jeder Wellenlängenposition des gewünschten Spektralbereiches die Einzelbeiträge der Linien addiert und so das simulierte Spektrum erhalten.

Die meisten Eingangsparameter der Simulation waren also Größen, die durch die Vorgaben bei der Messung des experimentellen Spektrums festgelegt waren. Es sind dies der Spektralbereich, die Auflösung und die Spaltfunktion. Nur die Rotationspopulation war bei den Simulationen vom Benutzer wählbar. Diese Population konnte dann solange variiert werden, bis Simulation und Experiment übereinstimmten.

Eine zusätzliche Information konnte dann erhalten werden, wenn in einem Spektralbereich mehrere Emissionsbanden lagen. In diesem Fall wurden alle Banden für den gleichen Spektralbereich getrennt simuliert, mit einem bestimmten Faktor multipliziert und danach zusammengefaßt. Stimmt nun Simulation und Experiment überein, konnten aus den Einzelsimulationen vor ihrer Zusammenfassung die relativen Flächenverhältnisse der beteiligten Emissionen erhalten werden.

Abschließend möchte ich bemerken, daß die nach diesem Verfahren simulierten Spektren von 'echten' Spektren kaum zu unterscheiden waren. Die Übereinstimmung war in allen Fällen so frappant, daß die Simulationen praktisch nur an dem fehlenden Rauschen der Grundlinie zu erkennen waren.

3.4 Statistische Auswertungen

Die in dieser Arbeit erhaltenen Meßwerte sind mit einem linearen Regressionsverfahren mit gewichteter Reststreuung ausgewertet worden, das von Blumenstein³⁶ entwickelt wurde. Ausgangspunkt ist die folgende Gleichung

$$y_i = a + bx_i \quad \text{Gl.3.4.1}$$

x_i stellt einen Meßparameter (Zeit oder Druck des Löschgases) und y_i den davon abhängigen Meßwert (Intensität oder Lebensdauer) dar. Für die Auswertung wird angenommen, daß alle Meßfehler sich in y widerspiegeln. Die Auswertung³⁷ erfolgt dann nach Gleichung 3.4.2 :

$$\begin{pmatrix} a & s_a^2 \\ b & s_b^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum (y_i/s_i^2) & \sum (1/s_i^2) \\ \sum (y_i x_i/s_i^2) & \sum (x_i/s_i^2) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \sum (1/s_i^2) & \sum (x_i/s_i^2) \\ \sum (x_i/s_i^2) & \sum (x_i^2/s_i^2) \end{pmatrix} \quad \text{Gl.3.4.2}$$

Die Bedeutung der einzelnen Parameter für die verschiedenen Auswertungen ist dabei wie folgt festgelegt :

	Experiment		
	A	B	C
x_i : Meßparameter	Zeit t	Druck P	Rot.Energie F_J
y_i : Meßwert	$\ln I(t)$	$\tau^{-1}(P)$	$\ln(I/F)$
s_i^2 : Wichtungsfaktor	$I(t)$	$s_b^2(\tau^{-1})$	1
a : Achsenabschnitt	I_0	$\tau_{(P=0)}^{-1}$	$\ln(N_{\text{ges}})$
b : Steigung	$-\tau^{-1}$	k_q	$-1/kT_{\text{rot}}$
s_a : stat. Fehler von a			
s_b : stat. Fehler von b			

Experiment A : Lebensdauerkurven

Experiment B : druckabhängige Lebensdauern

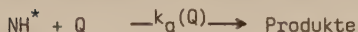
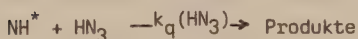
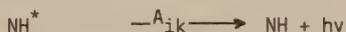
Experiment C : Rotationspopulationen ; $F = F_{\text{em}} , F_{\text{LIF}} , S_{J^+J^-}$

Die nach Gleichung 3.4.2 erhaltenen statistischen Fehler s_a und s_b werden zusätzlich noch mit einem Faktor F_{RS} multipliziert, der die Reststreuung der Meßwerte um die angepaßte Gerade berücksichtigt³⁶ :

$$F_{RS}^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - a - bx_i)^2}{s_i^2} \quad \text{Gl.3.4.3}$$

3.5 kinetische Modelle

In diesem Kapitel soll kurz auf die kinetischen Modelle eingegangen werden, die für den zeitlichen Verlauf von Fluoreszenzintensitäten von Bedeutung sind. Im ersten Modell wird ein elektronischer Zustand NH^* betrachtet, für dessen Verschwinden Verlustprozesse wie Abstrahlung und Löschen verantwortlich sind :



Der zeitliche Verlauf der Konzentration von NH^* läßt sich durch die Lösung des folgenden Differentialgleichungssystems erhalten :

$$d[NH^*]/dt = [NH^*] (-k_q(HN_3)[HN_3] - k_q(Q)[Q] - A_{ik}) \quad \text{Gl.3.5.1}$$

$$[NH^*] = [NH^*]_0 \exp\{ (-k_q(HN_3)[HN_3] - k_q(Q)[Q] - A_{ik}) t \} \quad \text{Gl.3.5.2}$$

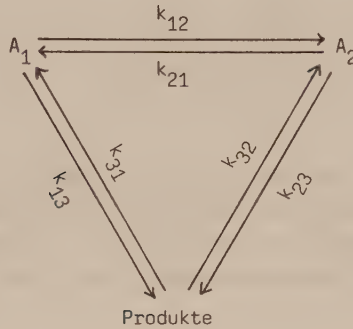
Die Fluoreszenzintensität $I_{hv}(t)$ folgt direkt aus der ersten Reaktionsgleichung (N_{hv} : Anzahl der emittierten Photonen) :

$$I_{hv}(t) = dN_{hv}/dt = A_{ik}[NH^*] \quad \text{Gl.3.5.3}$$

$$I_{hv}(t) = A_{ik} [NH^*]_0 \exp\{ (-k_q(HN_3)[HN_3] - k_q(Q)[Q] - A_{ik}) t \} \quad \text{Gl.3.5.4}$$

Aus diesen Beziehungen geht hervor, daß die Fluoreszenzintensität nur dann dem Konzentrationsverlauf der Moleküle NH^* folgt, wenn die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ik} konstant ist. Da A_{ik} aber vom Rotationszustand abhängen kann, ist eine korrekte Auswertung der Fluoreszenzintensität nach Gl.3.5.4 nur dann möglich, wenn sich die Rotationsverteilung der emittierenden Teilchen nicht verändert.

Für die Betrachtung der Auswirkungen von Rotationsrelaxation wurde ein einfaches, nur zwei Zustände A_1 und A_2 umfassendes Modell eingesetzt. Ausgangspunkt ist eine Dreiecksreaktion mit reversiblen Reaktionsfolgen, bei der die Rückreaktion der Produkte unterdrückt wird. Die Lösung des entsprechenden Differentialgleichungssystems wurde der Literatur³⁸ entnommen :



$$[A_1] = [A_1]_0 - \frac{1}{l_1 - l_2} \left[\frac{l_2 T'}{d_1} (\exp(-d_1 t) - 1) - \frac{l_1 T''}{d_2} (\exp(-d_2 t) - 1) \right] \quad \text{Gl. 3.5.5}$$

$$[A_2] = [A_2]_0 - \frac{1}{l_1 - l_2} \left[-\frac{T'}{d_1} (\exp(-d_1 t) - 1) + \frac{T''}{d_2} (\exp(-d_2 t) - 1) \right] \quad \text{Gl. 3.5.6}$$

$$d_{1,2} = \frac{S_1 + S_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_{12} - k_{32})(k_{21} - k_{31})}$$

$$S_1 = k_{12} + k_{31} + k_{13} \quad ; \quad S_2 = k_{21} + k_{23} + k_{32}$$

$$l_1 = \frac{k_{21}-k_{31}}{s_2-d_1} \quad ; \quad l_2 = \frac{k_{21}-k_{31}}{s_2-d_2}$$

$$T' = T_1 + l_1 T_2 \quad ; \quad T'' = T_1 + l_2 T_2$$

$$T_1 = (k_{12}+k_{13}) [A_1]_0 - k_{21} [A_2]_0 - k_{31} [A_3]_0$$

$$T_2 = -k_{12} [A_1]_0 + (k_{21}+k_{23}) [A_2]_0 - k_{32} [A_3]_0$$

Bei der Anwendung dieser Gleichungen muß darauf geachtet werden, daß die Differenz l_1-l_2 nicht gleich Null wird. Dies kann sehr leicht geschehen, wenn k_{31} und k_{32} gleich Null gesetzt wird. Bei den folgenden Überlegungen wurde für diese Geschwindigkeitskonstanten deshalb ein Wert von $10^{-6} k_{13}$ angesetzt.

Es wurden mit diesem Modell zwei Fälle untersucht. Im ersten Fall wurde keine Kopplung der beiden Zustände A_1 und A_2 angenommen ($k_{12}=k_{21}=0$). Für die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_{13} und k_{23} wurden Werte von $1/200 \text{ ns}^{-1}$ und $1/400 \text{ ns}^{-1}$ und für die Anfangsintensitäten $[A_1]_0=1000$ und $[A_2]_0=500$ eingesetzt. Die Auswertung der nach Gleichung 3.5.5 und 3.5.6 erhaltenen Konzentrationsprofile ergab für beide Zustände einen einfach exponentiellen Verlauf mit den eingesetzten Lebensdauern.

Im zweiten Fall wurde für k_{12} und k_{21} ein Wert von $1/50 \text{ ns}^{-1}$ eingesetzt. Die anderen Parameter blieben gleich. Nun zeigten die Konzentrationsprofile einen Verlauf, der sehr stark dem Verlauf der Fluoreszenzintensitäten in Abbildung 6.2.1 glich. Nach einer kurzen Einschwenkphase, in der die Konzentration von A_1 stark abnahm und die von A_2 stark zunahm, wurden die Lebensdauern beider Zustände völlig gleich. Die Auswertung der Konzentrationsprofile ergab hier einen Wert von 283 ns, dem geometrischen Mittel der beiden eingesetzten Lebensdauern.

Mit Hilfe dieses Modells kann ganz allgemein der Einfluß von Relaxationsprozessen auf den Verlauf von Fluoreszenzintensitäten diskutiert werden. Es ergeben sich hier für den Fall starker Kopplung folgende Aussagen :

- Es kommt sehr schnell in einer Einschwenkphase zu einem Ausgleich der Populationen.
- Das Populationsverhältnis der einzelnen Zustände bleibt nach der Einschwenkphase konstant. Es wird durch das Verhältnis der Kopplungskonstanten bestimmt.
- Die Lebensdauern aller Zustände werden nach der Einschwenkphase konstant und für alle Zustände gleich. Es ergibt sich das geometrische Mittel aller beteiligten Lebensdauern, gewichtet mit ihrer Gleichgewichtskonzentration.

$$\tau = \tau_1^{(k_{21}/k)} \cdot \tau_2^{(k_{12}/k)} \quad ; \quad k = k_{12} + k_{21}$$

Diese Aussagen gelten streng nur für Systeme, in denen zwei Zustände miteinander gekoppelt sind. Das Modell eignet sich deshalb quantitativ besonders gut zur Beschreibung von Relaxationsprozessen, die zwischen zwei Lambda-Zuständen ablaufen. Die Aussagen können jedoch qualitativ auch auf Rotationsrelaxationsprozesse übertragen werden.

4 Spektroskopie der Übergänge $\text{NH}(c^1\Pi-a^1\Delta)$, $\text{NH}(c^1\Pi-b^1\Sigma^+)$, $\text{NH}(A^3\Pi-X^3\Sigma^-)$

4.1 Berechnung der Übergangswellenlängen, Nomenklatur und Auswahlregeln

In diesem Kapitel soll kurz auf die wichtigsten Grundlagen der Spektroskopie der optisch erlaubten Übergänge des NH-Moleküls eingegangen werden. Ausgehend von den elektronischen Konfigurationen $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^2$ und $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)(2p\pi)^3$ werden für NH die fünf Zustände $\text{NH}(a^1\Delta)$, $\text{NH}(b^1\Sigma^+)$, $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ und $\text{NH}(c^1\Pi)$, $\text{NH}(A^3\Pi)$ erhalten. Die energetische Lage der Rotations-Vibrations-Zustände eines jeden elektronischen Zustandes kann nach Gleichung 4.1.1 berechnet werden :

$$T(e,v,J,i) = T_e + G(v) + F_i(v,J) \quad \text{Gl.4.1.1}$$

$T(e,v,J,i)$: Energie des Zustandes

T_e : elektronische Termenergie

$G(v)$: Vibrationsenergie

$F_i(v,J)$: Rotationsenergie

Der betrachtete Zustand ist durch die Symbole v, J, e und i eindeutig charakterisiert. Die Hyperfeinaufspaltung der Zustände (Wechselwirkung mit dem Kernspin) wird hier nicht mit in Betracht gezogen. Die Symbole haben dabei die folgende Bedeutung :

e : Index des elektronischen Zustandes

i : Index des Lambda-Zustandes

v : Vibrationsquantenzahl

J : Rotationsquantenzahl

Für den Index i des Lambda-Zustandes wurde von Brown et al.³⁹ eine Konvention eingeführt, die widersprüchliche, ältere Konventionen ablöste. Er wird aus der Parität und der Quantenzahl J des Zustandes erhalten :

Zustände, deren Parität gleich $(-1)^J$ ist, erhalten den Index e

Zustände, deren Parität ungleich $(-1)^J$ ist, erhalten den Index f

Diese Nomenklatur gilt für Zustände der Multiplizität 1,3,5... . Für andere Multiplizitäten ist $(-1)^J$ durch $(-1)^{J-1/2}$ zu ersetzen.

Der energetische Unterschied zwischen zwei Λ -Zuständen folgt aus der Wechselwirkung mit benachbarten Σ -Zuständen^{26,40}. Für NH(c) und NH(a) wurde gezeigt⁴⁰, daß die Wellenfunktionen der e-Zustände symmetrisch bezüglich der Rotationsebene des Moleküls sind. Im Falle NH(c) werden diese e-Zustände energetisch nach oben verschoben, während dies für NH(a) genau umgekehrt ist. Die f-Zustände bleiben unbeeinflusst.

Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ des Moleküls setzt sich aus Beiträgen des Bahndrehimpulses der Elektronen $\vec{L}$, des Elektronenspins $\vec{S}$ und der Molekülrotation zusammen. Es sind hierbei je nach Kopplungsfall die folgenden Beiträge von Bedeutung :

$\vec{\Lambda}$: Projektion von $\vec{L}$ auf die Molekülachse ; Quantenzahl Λ

$\vec{\Sigma}$: Projektion von $\vec{S}$ auf die Molekülachse ; Quantenzahl Σ

$\vec{\Omega}$: Summe von $\vec{\Lambda}$ und $\vec{\Sigma}$; Quantenzahl Ω

$\vec{N}$: Gesamtdrehimpuls ohne Elektronenspin ; Quantenzahl N

Für elektrische Dipol-Übergänge zwischen den Zuständen gelten die folgenden Auswahlregeln^{26,40} :

$$\Delta\Lambda = 0, 1, -1$$

$$\Delta\Sigma = 0$$

$$+ \leftrightarrow -$$

$$\Delta J = 0, e \leftrightarrow f \quad \text{Q-Zweig}$$

$$\Delta J = 1, e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f \quad \text{R-Zweig}$$

$$\Delta J = -1, e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f \quad \text{P-Zweig}$$

Das Symbol Δ bezeichnet hier die Differenz zwischen den Quantenzahlen des oberen ' und unteren " Zustandes : $\Delta J = J' - J''$

Der Name eines Übergangs wird noch durch die Quantenzahl N'' vervollständigt : Q(N'') , R(N'') , P(N'')

Die Übergangswellenlänge wird aus dem Energieunterschied der beiden Zustände berechnet :

$$\lambda^{-1} = \tilde{\nu} = \Delta T(e, v, J, i)$$

$$\text{Gl. 4.1.2}$$

4.2 Spektroskopie der Singulettzustände

Die Terme für die Vibrations- und die Rotationsenergie der Singulett-Zustände lassen sich aus Molekülkonstanten berechnen :

$$G(v) = \omega_e(v+0.5) - \omega_e x_e(v+0.5)^2 + \omega_e y_e(v+0.5)^3 \quad \text{Gl.4.2.1}$$

$$F_i(v, J) = B_v(J(J+1) - \Lambda^2) - D_v(J(J+1) - \Lambda^2)^2 \quad \text{Gl.4.2.2}$$

$$+ H_v(J(J+1) - \Lambda^2)^3 + \delta q_i J(J+1)$$

mit $\delta=1$ für e-Zustände ; $\delta=0$ für f-Zustände

Neben den Vibrationskonstanten ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ und den Rotationskonstanten B_v , D_v , H_v erscheint noch die Konstante q_i , die den Energieunterschied der beiden Lambda-Zustände beschreibt. Es ist hier zu beachten, daß Zustände mit $\Lambda=0$ keine Lambda-Aufspaltung zeigen.

Tab.4.2.1 Konstanten der Singulett-Zustände von NH
die Literaturstelle ist jeweils in Klammern angegeben

Konstante / cm^{-1}	NH(a)		NH(b)		NH(c)	
T_e	12566	(41)	21202	(41)	43744	(41)
ω_e	3188	(41)	3352	(41)	2503	(31)
$\omega_e x_e$	68	(41)	74.2	(41)	194	(31)
$\omega_e y_e$			0.7	(41)		
B_0	16.432	(40)	16.430	(31)	14.142	(40)
B_1	15.78	(31)	15.826	(31)	12.88	(31)
D_0	0.00166	(40)	0.0016	(31)	0.00222	(40)
H_0	9×10^{-7}	(40)	1×10^{-7}	(41)	-2×10^{-7}	(40)
q_i	-2×10^{-7}	(40 ^a)			0.0167	(40)

a : q_i ist für NH(a) in Gl.4.2.2 mit $(J-1)J(J+1)(J+2)$ zu multiplizieren

In Abb.4.2.1 sind einige erlaubte Übergänge zwischen den Singulett-Zuständen dargestellt. Es wird deutlich, daß jede Linie im $NH(c-a)$ -System aus zwei Λ -Komponenten besteht. Aufgrund der Auswahlregeln ist dies für den Übergang $NH(c-b)$ nicht der Fall. Hier stammen die Q-Linien von den f-Komponenten von $NH(c)$, während die R- und P-Linien von den e-Komponenten von $NH(c)$ ausgehen.

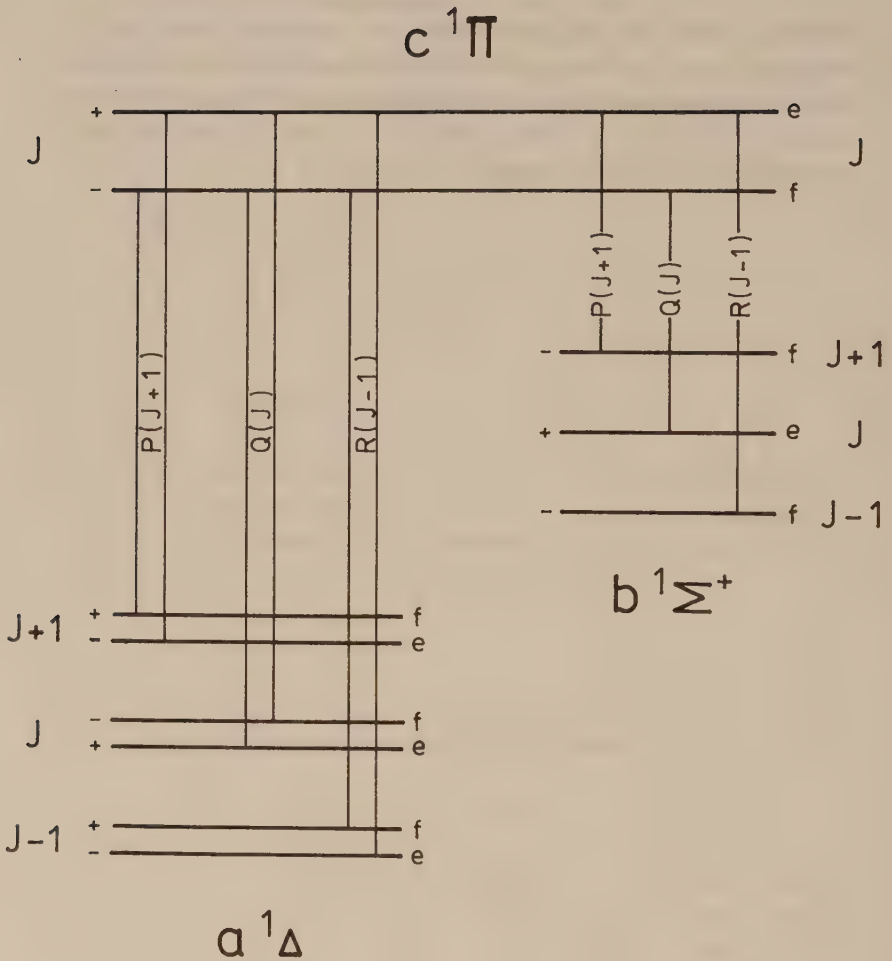


Abb.4.2.1 allgemeines Schema der Übergänge NH(c-a) und NH(c-b)

Die Energieunterschiede zwischen den einzelnen Zuständen sind nicht richtig wiedergegeben. Die Rotationsquantenzahl J ist in diesem Schema eine gerade Zahl.

4.3 Spektroskopie der Tripletzustände

Die Spektroskopie der Tripletzustände wird zusätzlich durch Spin-Wechselwirkungen bestimmt. Es kommt hier zu einer Feinaufspaltung der Rotationsniveaus mit gemeinsamer Quantenzahl N in drei F -Komponenten, die sich in ihrer Gesamtdrehimpulsquantenzahl J unterscheiden.

$$F_3 : J = N - 1 \qquad F_2 : J = N \qquad F_1 : J = N + 1$$

Das Rotationsverhalten des $NH(X)$ -Zustandes wird durch den Hund'schen Kopplungsfall (b) beschrieben²⁶. Die energetische Lage der drei F -Komponenten dieses Zustandes kann durch Anwendung der Schlapp'schen Formeln²⁶ erhalten werden :

$$F_2(N) = B_V N(N+1) - D_V (N(N+1))^2 \qquad \text{Gl.4.3.1}$$

$$F_1(N) = F_2(N) + \delta_{12}(N)$$

$$F_3(N) = F_2(N) + \delta_{23}(N)$$

$$\delta_{12}(N) = -\lambda + (2N+3)B_V - [(2N+3)^2 B_V^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_V]^{1/2} + \alpha(N+1)$$

$$\delta_{23}(N) = -\lambda - (2N-1)B_V - [(2N-1)^2 B_V^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_V]^{1/2} - \alpha N$$

$$B_V = B_e - (v+0.5)\alpha_e$$

Beim $NH(A)$ -Zustand findet ein Übergang zwischen den Hund'schen Kopplungsfällen (a) für niedrige Quantenzahlen N und (b) für hohe Quantenzahlen statt. Der Übergang erfolgt etwa bei der Quantenzahl $N=3$. Das negative Vorzeichen der Kopplungskonstanten $Y = A/B$ für $NH(A)$ zeigt an, daß die drei F -Komponenten energetisch invertiert vorliegen, d.h. die F_3 -Komponente liegt energetisch am höchsten. Jede der drei Komponenten ist wieder in zwei Λ -Niveaus aufgespalten. Die drei F -Komponenten erhalten hier die Bezeichnung³ :

$$F_1 : {}^3\Pi_2 \qquad F_2 : {}^3\Pi_1 \qquad F_3 : {}^3\Pi_0$$

Für die energetische Lage der Rotationsniveaus von $\text{NH}(\text{A})$ stehen leider keine genauen, analytischen Ausdrücke zur Verfügung. Deshalb wurde die Energie der einzelnen Rotationsniveaus $\text{NH}(\text{A}, v, N)$ aus gemessenen Übergangswellenlängen der Übergänge $\text{NH}(\text{A}, v, N \rightarrow X, v, N)$ und den Energien der $\text{NH}(X, v, N)$ -Zustände berechnet. Als Quellen dienten hier die Messungen von Dixon⁴² für die Zustände $\text{NH}(\text{A}, v=0, 1)$ und die von Shimauchi⁴³ für $\text{NH}(\text{A}, v=2)$.

Nach den in Kap.4.1 beschriebenen Auswahlregeln besteht jede Schwingungsbande des $\text{NH}(\text{A}-\text{X})$ -Systems aus 27 Zweigen. Man kann sie in drei Hauptzweige mit $\Delta J = \Delta N$ und jeweils neun Satellitenzweige mit $\Delta N = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ unterteilen. Die Bezeichnung wird dabei wie folgt vorgenommen :

	$\Delta N = 3$	T-Form-Zweig
	2	S-Form
$\Delta J = 1$	1	R-Form
$\Delta J = 0$	0	Q-Form
$\Delta J = -1$	-1	P-Form
	-2	O-Form
	-3	N-Form

Hauptzweig : $\Delta J_i(N'')$ Beispiel : $Q_1(2)$ für $\Delta J = \Delta N = 0$; $N'' = 2$

Satellitenzweig : $\Delta^N \Delta J_{ij}(N'')$ Beispiel : $S_{Q_{12}}(2)$ für $\Delta J = 0; \Delta N = 2; N'' = 2$

Der Übergang findet hier jeweils zwischen den F-Komponenten F_i und F_j statt. Die Hauptzweige sind hier besonders intensitätsstark. Die Intensität der Satellitenzweige ist demgegenüber viel geringer (Schadee^{33,34}). Ihre Bedeutung nimmt mit steigender Rotationsquantenzahl immer weiter ab.

Die in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Konstanten von $\text{NH}(\text{X})$ und $\text{NH}(\text{A})$ sind in Tab.4.3.1 zusammengefaßt worden. Einige Rotationsniveaus dieser Zustände sind in Abb.4.3.1 zusammen mit den neun Hauptzweigen dargestellt.

Tab.4.3.1 Konstanten der Triplettzustände von NH

Die angegebenen Rotationskonstanten für NH(A) entsprechen Mittelwerten für beide Λ -Komponenten.

Konstante / cm^{-1}	NH(X)	NH(A)	Literatur
T_e	0	29807.4	(41)
ω_e	3282.3	3231.1	(41)
$\omega_e x_e$	78.4	98.6	(41)
B_e	16.6993	16.675	(41)
α_e	0.6490	0.745	(41)
γ_0	-0.0547		(41)
γ_1	-0.0517		(41)
γ_2	-0.049		b
λ	0.9198		(41)
A_0		-34.72	(42)
A_1		-34.74	(42)
Y_0		-2.13	a
Y_1		-2.23	a

a : $Y = A/B$

b : geschätzt

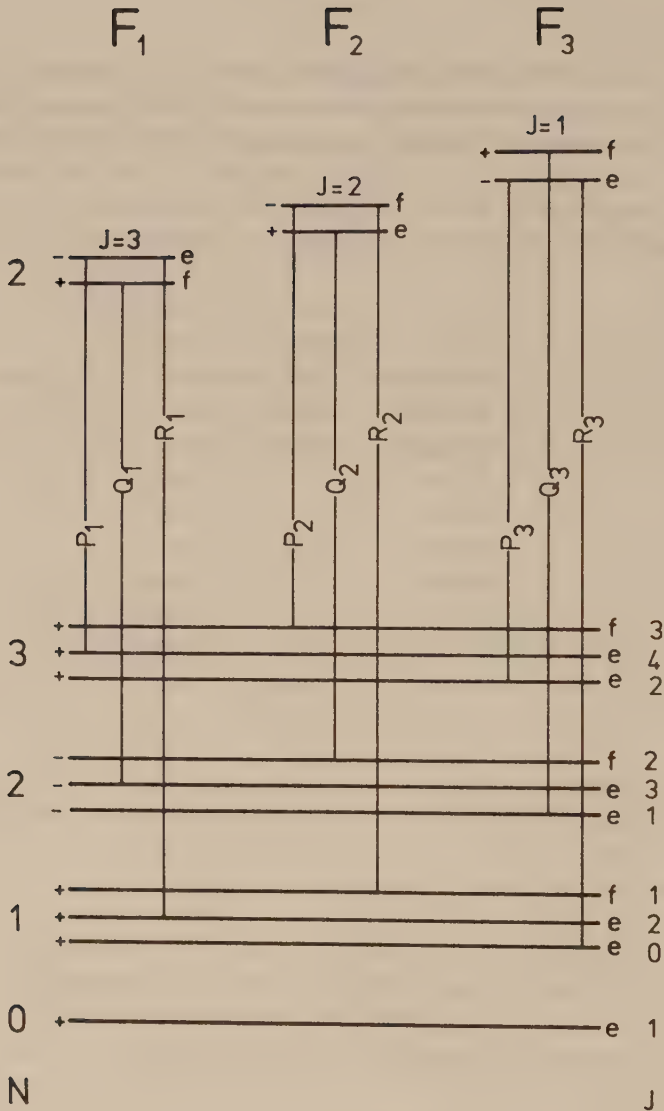


Abb.4.3.1 allgemeines Schema des Übergangs $NH(A-X)$

Die Energieunterschiede zwischen den einzelnen Zuständen sind nicht richtig wiedergegeben. Es ist zu beachten, daß sich die energetische Abfolge der e - und f -Zustände der F_3 -Komponente von $NH(A)$ ab Quantenzahlen von $N=7$ ändert.

5 Ergebnisse der spektroskopischen Messungen

In diesem Kapitel wird versucht, ein detailliertes Bild der Photodissoziation von HN_3 bei 193 nm zu geben :

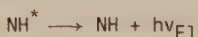


Nach der Absorption eines Laserphotons kann HN_3 in eine große Zahl verschiedener Zustände zerfallen. Während dieser Arbeit bestand die Möglichkeit, die in diesem Prozeß entstandenen, angeregten NH -Moleküle nachzuweisen und bezüglich ihres elektronischen, Vibrations-, Rotations- und Translations-Zustandes zu charakterisieren. Die dabei bestimmten Bevölkerungen der einzelnen Quantenzustände sollen dazu dienen, Rückschlüsse auf die Dissoziationsdynamik zu ziehen.

Für einige wenige Messungen wurde als Lichtquelle auch ein KrF-Excimer-laser (248 nm) benutzt. Auch diese Messungen können im Vergleich zu den Messungen bei 193 nm einen Rückschluß auf die Dissoziationsdynamik ermöglichen.

5.1 Abhängigkeiten der Signalintensitäten vom Photonenfluß des Photolyse Lasers

Für ein Reaktionsschema der Art



besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Anzahl n der im Photolyse-schritt absorbierten Laserphotonen $h\nu_L$ und der Intensität der empfangenen Fluoreszenzstrahlung (Anzahl der emittierten Photonen $h\nu_{F1}$). Unter bestimmten Annahmen kann aus diesem Schema eine Proportionalität zwischen dem Photonenfluß des Lasers hoch n (I_L^n) und der Intensität der empfangenen Fluoreszenzstrahlung I_{F1} eines bestimmten NH -Zustandes abgeleitet werden. Diese Annahmen werden im folgenden kurz vorgestellt :

- Der Anteil der dissoziierten HN_3 -Moleküle ist relativ klein. Er beträgt bei den hier benutzten Photonenflüssen typisch 5% (siehe Kap.5.5.1) .
- Die Quantenausbeute für den betrachteten NH -Zustand ist unabhängig von der Photolyserate. Diese Annahme ist sinnvoll, wenn die durch die Absorption entstandenen, angeregten HN_3 -Moleküle sehr schnell dissoziieren.
- Der Anteil der angeregten NH^* -Moleküle, der durch strahlungslose Übergänge (Prädissoziation) verschwindet, ist konstant.
- Der Anteil der angeregten NH^* -Moleküle, der durch Stöße mit anderen Molekülen verlorengeht, ist ebenfalls konstant. Diese Annahme ist sinnvoll, da der Anteil der Photolyseprodukte (nur wenige Prozent der HN_3 zerfallen) zu klein ist, um die Lebensdauer der Zustände zu

verändern. Im Fall von NH(b), NH(c) und NH(A) wurde dies experimentell nachgeprüft. Hier war die Lebensdauer der Zustände unabhängig von der Photolyselaserenergie.

- Die Effizienz des Nachweissystems ist unabhängig von der empfangenen Intensität.
- Bei LIF-Messungen ist das LIF-Signal proportional der Population des betrachteten Zustandes (keine Sättigungseffekte, siehe Kap.3.2).

Unter diesen Annahmen gilt die Beziehung :

$$I_{F1} = c \cdot I_L^n \quad \text{Gl.5.1.1}$$

$$\ln(I_{F1}) = c + n \cdot \ln(I_L) \quad \text{Gl.5.1.2}$$

Für die verschiedenen, beobachtbaren NH-Zustände wurde n als Steigung einer Auftragung $\ln(I_{F1})$ gegen $\ln(I_L)$ bestimmt. Die dabei verwendeten Meßbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 5.1.1 und 5.1.2 zusammengefaßt.

Für die Messungen an NH(c) und NH(A) wurden mit dem Transientenrekorder Abklingkurven bei $326 \pm 0.4 \text{ nm}$ (NH(c,v=0)) , $305 \pm 0.3 \text{ nm}$ (NH(c,v=1)) und $336 \pm 0.4 \text{ nm}$ (NH(A,v=0)) aufgenommen und die extrapolierten Anfangsintensitäten in Abhängigkeit des Photolyselaserflusses ausgewertet. Bei den Messungen an NH(A,v=0) mußte ein sehr niedriger HN_3 -Druck gewählt werden, um Verfälschungen durch Sekundärreaktionen zu vermeiden (siehe Kap. 6.5) . Aus diesem Grunde konnten keine Messungen an NH(A,v=1) unternommen werden, da hier der schwache NH(A,v=1 $\rightarrow$ X,v=0)-Übergang benutzt werden müßte. Bei den aus Intensitätsgründen notwendigen HN_3 -Drücken würde ein großer Teil der Fluoreszenzintensität durch Sekundärreaktionen hervorgerufen werden. Einen Hinweis für diesen Zustand können aber die Messungen in Kapitel 6.4 liefern. Hier wurde festgestellt, daß das Intensitätsverhältnis des NH(A,v=0 $\rightarrow$ X,v=0)- zum NH(A,v=1 $\rightarrow$ X,v=1)-Übergang bei den verschiedenen benutzten Laserflüssen immer gleich blieb.

Bei den LIF-Messungen wurde die Wellenlänge des Farbstofflasers auf eine Linie eingestellt (bei NH(a) Q-Linien, bei NH(b) R-Linien) und die LIF-Intensität dieser Linie mit dem Boxcar-Integrator in Abhängigkeit des Photolyselaserflusses registriert.

Tabelle 5.1.1 Abhängigkeit des Signals vom Photolyselaserfluß (ArF)

Zustand	v	J	n	Nachweis	HN ₃ -Druck / Pa	I _L / mJ cm ⁻²
NH(a)	0		0.86	Emission ⁴⁶	0.04	
	0	2	0.98	LIF	0.65	3 - 33
	0	13	1.03	LIF	0.65	3 - 33
	1	2	0.97	LIF	0.65	3 - 33
	1	15	0.96	LIF	0.65	3 - 33
NH(b)	0		0.93	Emission ⁴⁶	0.5	
	0	2	0.96	LIF	0.65	0.8 - 40
	0	10	0.96	LIF	0.65	0.8 - 40
NH(c)	0	2-7	0.97	Emission	3.0	1.2 - 13
	1	1-4	0.94	Emission	3.0	1.2 - 13
NH(A)	0		0.90	Emission	0.03	0.9 - 9

Tabelle 5.1.2 Abhängigkeit des Signals vom Photolyselaserfluß (KrF)

Zustand	v	J	n	Nachweis	HN ₃ -Druck / Pa	I _L / mJ cm ⁻²
NH(a)	0	2	0.91	LIF	0.65	12 - 90
	0	13	0.72	LIF	0.65	12 - 90
	1	2	0.92	LIF	0.65	12 - 90
	1	10	0.90	LIF	0.65	12 - 90
NH(A)	0		1.00	Emission	10	7 - 50

(in 820 Pa Ar)

5.2 Rotationsverteilungen

5.2.1 NH(c,v=0,1)

Ausgehend vom Zustand NH(c,v) konnten in dieser Arbeit vier Emissionen beobachtet werden, die in Tabelle 5.2.1 zusammengefaßt sind.

Tab. 5.2.1 beobachtete Emissionen im Bereich 300 - 480 nm

Übergang	Wellenlänge	relative Intensität	Abbildung
NH(c,v=0 → a,v=0)	325 nm	1	5.2.1a
NH(c,v=0 → a,v=1)	363 nm	0.04	-
NH(c,v=1 → a,v=0)	305 nm	0.005	5.2.2a
NH(c,v=0 → b,v=0)	452 nm	0.03	5.5.1
NH(b,v=0 → X,v=0)	471 nm	0.0001	5.5.1
NH(A,v=0 → X,v=0)	336 nm	0.40	6.4.1
NH(A,v=0 → X,v=1)	372 nm	0.01	-
NH(A,v=1 → X,v=1)	337 nm	0.05	6.4.1
NH(A,v=1 → X,v=0)	307 nm	0.01	5.2.3B

Die Grundlagen der Spektroskopie dieses Singulett-Systems sind in Kap. 4.2 beschrieben worden. Die Rotationspopulation von NH(c,v=0) wurde bei 325 nm im Übergang NH(c,v=0 → a,v=0) untersucht. Er stellt wegen seiner hohen Intensität den experimentell am leichtesten aufzunehmenden Übergang dar. Es wurden Linien bis zur Quantenzahl J'=11 beobachtet.

Der Zustand NH(c,v=1) läßt sich wegen seiner großen Prädissoziation nicht so leicht untersuchen. Die Lebensdauer des Zustandes liegt mit etwa 50 ns in einem schwer zugänglichen Bereich. Um Überlagerungen des intensitätsstarken (0,0)-Systems zu vermeiden, wurde für die Messung anstatt des (1,1)- der (1,0)-Übergang bei 305 nm gewählt. Nach den von Lents³¹ veröffentlichten Franck-Condon-Faktoren sollte für die (1,0)-, (1,1)- und (1,2)-Übergänge etwa die gleiche Intensität zu erwarten

sein, doch führte die Suche nach dem (1,2)-Übergang nicht zum Ziel. Es kann deshalb vermutet werden, daß die Franck-Condon-Faktoren die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten nicht richtig beschreiben (siehe auch Kap.5.3.3).

Die erhaltenen Spektren für den (0,0)- und (1,0)-Übergang sind in Abb. 5.2.1a und 5.2.2a zusammen mit den Meßbedingungen dargestellt. Die Auswertungen wurden wie in Kap. 3.1 beschrieben vorgenommen und sind ebenfalls in den Abbildungen 5.2.1b und 5.2.2b gezeigt.

Die Rotationspopulation von $\text{NH}(c,v=0)$ zeigt in der Abb.5.2.1b ein Verhalten, das sich nicht gut durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben läßt. Legt man trotzdem durch alle Punkte eine Gerade, so ergibt sich eine Rotationstemperatur von $750 \pm 130 \text{ K}$. Dies stimmt sehr gut mit dem von Haak¹⁶ bestimmten Wert von 700 K überein. In der Abbildung ist jedoch deutlich zu sehen, daß bei hohen Quantenzahlen größere Abweichungen von der Regressionsgeraden auftreten. Diese Abweichungen machen sich insbesondere bei einem Vergleich von mit niedriger Auflösung aufgenommenen Spektren mit Simulationen bemerkbar (siehe Kap. 6.4). Ein solcher Vergleich zeigte, daß sich der (0,0)-Übergang besser durch eine Rotationstemperatur von 800 K beschreiben läßt. Diese Diskrepanz kann man dadurch erklären, daß bei niedriger Auflösung das Aussehen des Spektrums hauptsächlich durch die Population der niedrigen Quantenzustände bestimmt wird, die den Hauptteil der Intensität liefern. Zur Beschreibung des Zustandes $\text{NH}(c,v=0)$ wurde deshalb aus den gemessenen Populationen eine mittlere Rotationsenergie bestimmt und in eine Rotationstemperatur umgerechnet. Es ergab sich hier ein Wert von $810 \pm 100 \text{ K}$. Bei dem angegebenen Fehler handelt es sich um eine grobe Abschätzung. In Abb.5.2.1b ist zur Veranschaulichung eine gestrichelte Gerade eingezeichnet, die einer Rotationstemperatur von 810 K entspricht.

Abb. 5.2.2b zeigt die Auswertung der Linien P_2 bis P_8 des (1,0)-Übergangs. Dieses Spektrum läßt sich recht gut durch eine Rotationstemperatur beschreiben. Es ergibt sich ein Wert von $350 \pm 100 \text{ K}$.

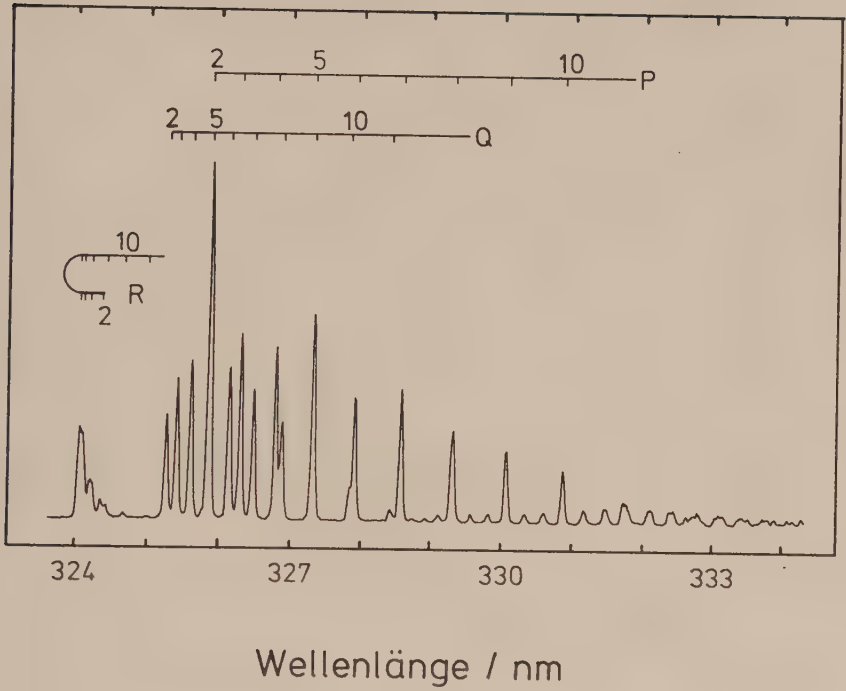


Abb.5.2.1a Spektrum der Emission $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \rightarrow a^1\Delta, v=0)$ in der
 ArF-Laserphotolyse von HN_3
 experimentelles Spektrum ; $P(\text{HN}_3)=1.3 \text{ Pa}$;
 Meßtorbreite : 1000 ns ; Photolyselaserenergie : 35 mJ ;
 spektrale Auflösung : 0.05 nm

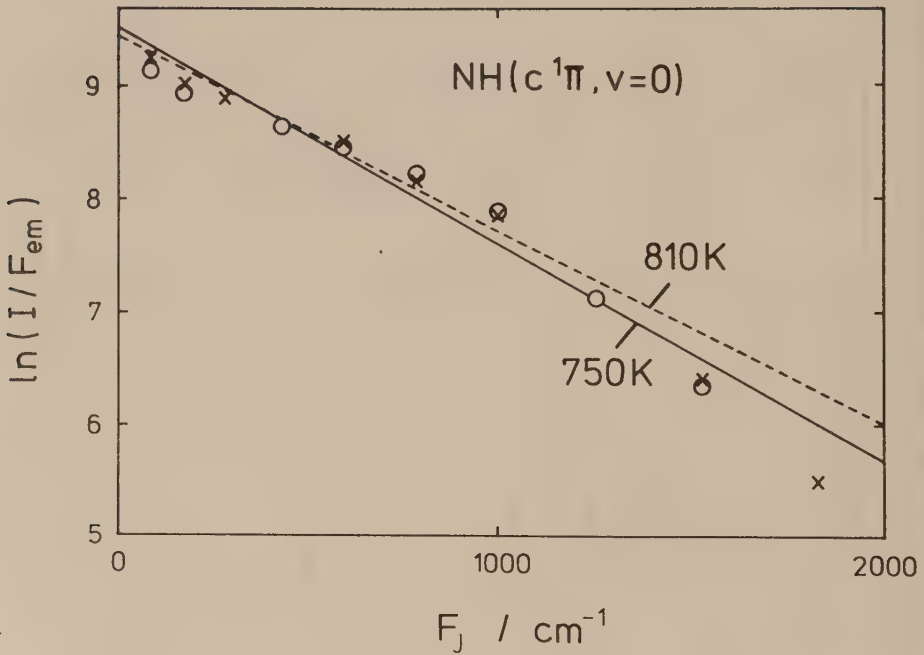


Abb.5.2.1b Rotationspopulation von $\text{NH}(c^1\Pi, v=0)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

Es handelt sich um die Auswertung des in Abb.5.2.1a gezeigten Spektrums. Eingezeichnet ist die Regressionsgerade mit $T_{\text{rot}}=750 \text{ K}$. Die gestrichelte Linie entspricht einer mittleren Rotationstemperatur von 810 K.

X: Q-Linien

O: P-Linien

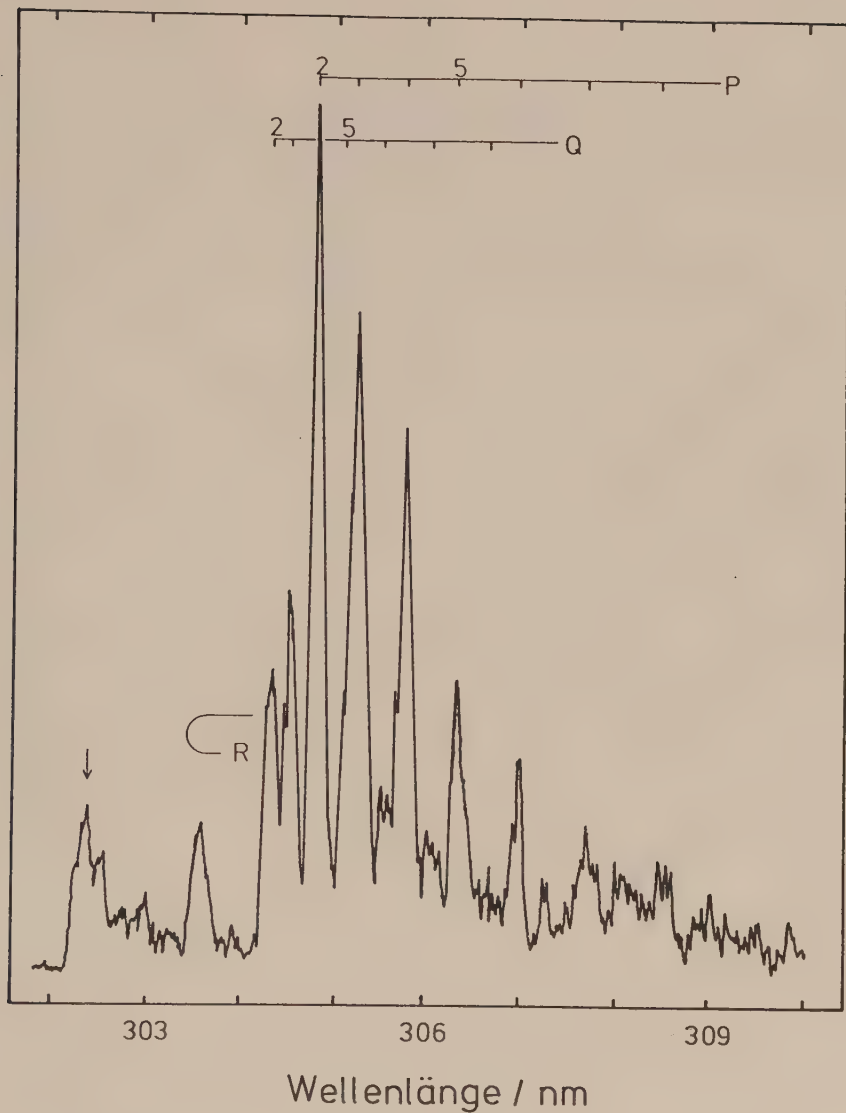


Abb.5.2.2a Spektrum der Emission $\text{NH}(c^1\Pi, v=1 \rightarrow a^1\Delta, v=0)$ in der
 ArF-Laserphotolyse von HN_3
 experimentelles Spektrum ; $P(\text{HN}_3)=16 \text{ Pa}$;
 Meßtorbreite : 50 ns ; Photolyselaserenergie : 30 mJ ;
 spektrale Auflösung : 0.15 nm
 Die mit $\downarrow$ markierte Bande besteht aus dem R-Zweig der
 Emission $\text{NH}(A, v=1 \rightarrow X, v=0)$.

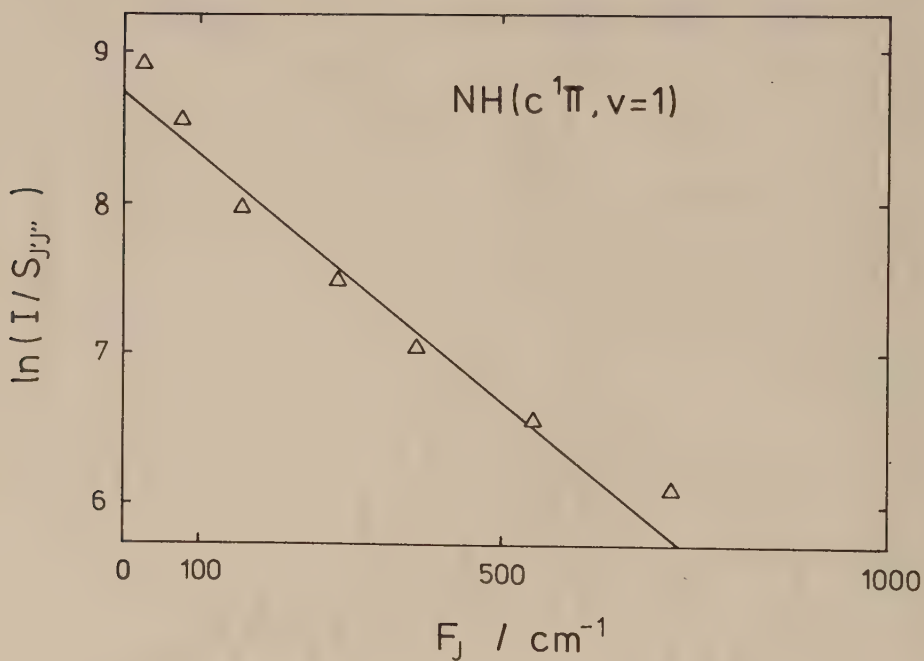


Abb.5.2.2b Rotationspopulation von $\text{NH}(c^1\Pi, v=1)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

Es handelt sich um die Auswertung der P-Linien des in Abb.5.2.2a gezeigten Spektrums.

Um Einflüsse von Rotationsrelaxation durch HN_3 auszuschließen, wurde der (0,0)-Übergang auch bei einem höheren HN_3 -Druck von 6.7 Pa aufgenommen. Die Auswertung zeigte keine Veränderung der Rotationspopulationen gegenüber der Messung bei 1.3 Pa. Der Grund hierfür ist wohl in der großen Löschgeschwindigkeitskonstanten von HN_3 (etwa $8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) zu suchen. Ein Stoß von $\text{NH}(c, v=0, J')$ mit HN_3 führt also mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zum Verschwinden von $\text{NH}(c)$ und nicht zum Wechsel des Rotationszustandes.

Die Bestimmung der relativen Populationen der beiden Λ -Zustände eines Rotationszustandes von $\text{NH}(c, v=0)$ kann nicht am $\text{NH}(c-a)$ -System geschehen, da sowohl der untere wie der obere Zustand eine Λ -Aufspaltung zeigt. Die Auflösung des Monochromators reicht nicht aus, um die beiden Λ -Komponenten einer Linie aufzutrennen (Abstand etwa 0.02 nm). Dies kann jedoch am $\text{NH}(c \rightarrow b)$ -Übergang geschehen, da hier aufgrund der Auswahlregeln (siehe Kap. 4.1 und Abb.4.2.1) die Q-Linien von der einen und die P- und R-Linien von der anderen Λ -Komponente von $\text{NH}(c)$ stammen. Ein genauer Vergleich der Intensitäten von Q- und P-Linien zeigte, daß durch den Photodissoziationsprozeß kein Unterschied in der Besetzung der Λ -Zustände erfolgt. Die Genauigkeit dieser Aussage kann aus den Schwankungen bei der Auswertung mit etwa 20% abgeschätzt werden.

5.2.2 $\text{NH}(\text{A}, \text{v}=0,1)$

Eine genaue Aussage über die Rotationspopulation von $\text{NH}(\text{A}, \text{v}=0)$ läßt sich leider mit den herkömmlichen Mitteln nicht treffen. Die Intensität der auswertbaren R- und P-Linien ist so gering, daß bei HN_3 -Drücken, die eine genügende Auflösung erlauben würden, der größte Teil der Emission durch Sekundärreaktionen hervorgerufen wird (siehe Kap. 6.5). Um eine solche Verfälschung zu vermeiden, wurden niedrig aufgelöste Spektren bei geringem HN_3 -Druck (0.3 Pa) aufgenommen und mit simulierten Spektren verglichen. Dieses 'envelope'-Technik genannte Verfahren ist in Kap. 3.3 beschrieben. Es wurde anhand der ArF-Laserphotolyse von Ammoniak mit Hilfe der von Hofzumahaus⁴⁴ angegebenen Populationen überprüft und lieferte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten Spektren.

Bei der ArF-Laserphotolyse von HN_3 ergab dieser Vergleich mit simulierten Spektren, daß die Rotationsverteilung von $\text{NH}(\text{A}, \text{v}=0)$ sehr gut durch eine Boltzmannverteilung mit einer Rotationstemperatur von 3000 ± 500 K beschrieben werden kann. Die angegebene Fehlergrenze wurde durch Variation der Rotationstemperatur in 250 K - Schritten erhalten. Schon bei einer Änderung um 250 K wich die Simulation vom Experiment ab, bei 500 K stimmten die Spektren nicht mehr überein. Da der Q-Zweig der Emission bei der benutzten Auflösung keine Struktur mehr zeigt und der R-Zweig teilweise durch die $\text{NH}(\text{c} \rightarrow \text{a})$ -Emission überlagert ist, wurden die beschriebenen Aussagen hauptsächlich aufgrund der Konturen des P-Zweiges getroffen. Bei Erhöhung des HN_3 -Druckes zeigte es sich, daß die Rotationstemperatur leicht zunahm. Bei 6.7 Pa wurde für $\text{NH}(\text{A}, \text{v}=0)$ eine Temperatur von etwa 4000 K bestimmt.

Eine Aussage über den $\text{NH}(\text{A}, \text{v}=1)$ -Zustand kann nur sehr grob getroffen werden, da die $\text{NH}(\text{A}, \text{v}=1 \rightarrow \text{X}, \text{v}=1)$ -Emission von der sehr viel stärkeren (0,0)-Emission überdeckt ist. Deshalb wurden Simulationen durchgeführt, die aus dem (0,0)-Übergang mit $T_{\text{rot}}=3000$ K und dem intensitätsschwächeren (1,1)-Übergang mit $T_{\text{rot}}=1000$ K zusammengesetzt wurden. Der Bereich, in dem die Simulationen noch mit den experimentellen Spektren übereinstimmten, lag dabei für den (1,1)-Übergang zwischen $T_{\text{rot}} = 500$ K bis 2000 K . Die Emission $\text{NH}(\text{A}, \text{v}=1 \rightarrow \text{X}, \text{v}=0)$ wurde im Wellenlängenbereich von

307 nm bei einem HN_3 -Druck von 6.5 Pa aufgenommen. Sie stammt unter diesen Bedingungen zum größten Teil aus Sekundärreaktionen und ist in Abb. 5.2.3 zusammen mit der entsprechenden Simulation zu sehen. Für die Simulation wurde eine Rotationstemperatur von 3500 K gewählt. Es ist bemerkenswert, daß sowohl $\text{NH}(A, v=0)$ als auch $\text{NH}(A, v=1)$ durch Sekundärreaktionen mit einer in etwa gleichen Rotationsverteilung erzeugt werden.

Die Spektren der Emissionen $\text{NH}(c, v=1 \rightarrow a, v=0)$ und $\text{NH}(A, v=1 \rightarrow X, v=0)$ in Abb. 5.2.2a und 5.2.3b zeigen deutlich die experimentellen Möglichkeiten, die ein Boxcar-Integrator bietet. Obwohl beide Emissionen im gleichen Wellenlängenbereich liegen und sich eigentlich überlagern müßten, können sie gut durch die Wahl des Meßtores, das von der Lebensdauer des untersuchten Zustandes abhängt, voneinander getrennt werden.

Eine Aussage über die Rotationspopulation von $\text{NH}(A, v=0)$ in der KrF-Laserphotolyse von HN_3 konnte nicht getroffen werden, da bei den für die Aufnahme aus Intensitätsgründen nötigen HN_3 -Drücken Sekundärreaktionen den Großteil der Emission liefern. Dies wurde anhand einer Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Photolyselaserfluß festgestellt, die bei einem HN_3 -Druck von 6.5 Pa einen Wert von $n=1.8$ ergab. Der Unterschied zu dem in Kap. 5.1 angegebenen Wert von $n=1.0$ liegt darin, daß bei den Messungen in Kap. 5.1 ein großer Überschuß an Argon zugegeben wurde, das offensichtlich Sekundärreaktionen unterdrückte (siehe Kap. 6.5). Dieser Argon-Überschuß kann jedoch für spektroskopische Untersuchungen nicht benutzt werden, da er gleichzeitig die Rotationspopulation relaxiert.

Auch der $\text{NH}(A)$ -Zustand zeigt eine Λ -Aufspaltung. Wie beim $\text{NH}(c-b)$ -Übergang stammen im $\text{NH}(A-X)$ -Übergang die Q-Linien von der einen und die P- und R-Linien von der anderen Λ -Komponente (Kap. 4.3 und Abb. 4.3.1). Eine Aussage zur Population der Λ -Komponenten kann deshalb durch einen einfachen Vergleich der Intensitäten des Q-Zweiges zur Intensität des P- und R-Zweiges getroffen werden. Es zeigte sich, daß in allen untersuchten Fällen der HN_3 -Photolyse die integralen Intensitäten von Q-Zweig und R- und P-Zweig gleich waren. Eine Abweichung konnte aber im Fall der ArF-Laserphotolyse von Ammoniak gefunden werden, bei der die Intensität des Q-Zweiges um 30% zu klein gegenüber R- und P-Zweig war.

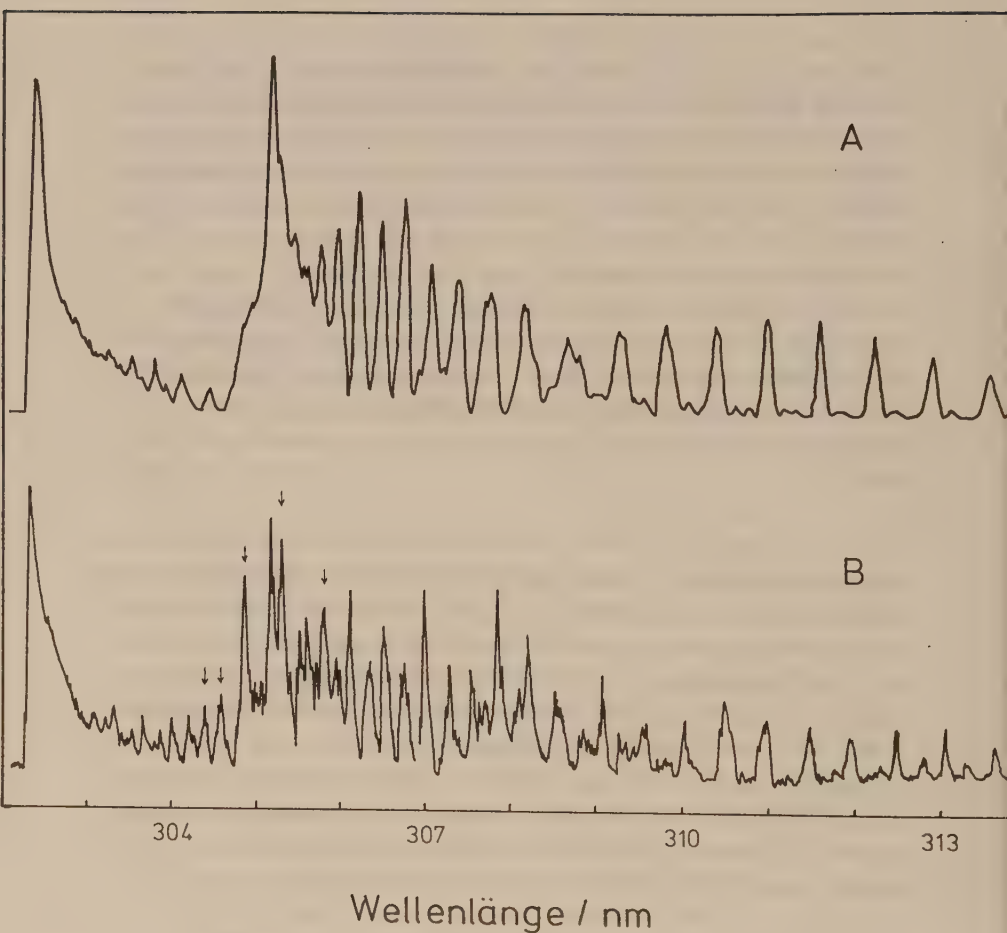


Abb.5.2.3 Spektrum der Emission $\text{NH}(A^3\Pi, v=1 \rightarrow X^3\Sigma^-, v=0)$ in der

ArF-Laserphotolyse von HN_3

A : Simulation mit $T_{\text{rot}}=3500 \text{ K}$

B : experimentelles Spektrum ; $P(\text{HN}_3)=6.5 \text{ Pa}$;

Meßtorbreite : 500 ns ; Photolyselaserenergie : 40 mJ ;

spektrale Auflösung : 0.08 nm

Die mit $\downarrow$ markierten Linien sind durch die Emission

$\text{NH}(c, v=1 \rightarrow a, v=0)$ überlagert.

5.2.3 $\text{NH}(a, v=0, 1)$

Die Rotationsverteilungen der Zustände $\text{NH}(a, v=0)$ und $\text{NH}(a, v=1)$ wurden mit dem Verfahren der Laser induzierten Fluoreszenz untersucht. Als oberer Zustand wurde dabei wegen der großen Prädissoziation von $\text{NH}(c, v=1)$ in beiden Fällen $\text{NH}(c, v=0)$ gewählt. Der Nachweis erfolgte bei 326 nm (Übergang $\text{NH}(c, v=0 \rightarrow a, v=0)$) mit einem breitbandig eingestellten Monochromator (Auflösung 35 nm). Dadurch wurde erreicht, daß die Fluoreszenz sämtlicher Rotationsquantenzustände von $\text{NH}(c, v=0)$ mit gleicher Empfindlichkeit aufgenommen werden konnte und keine Korrektur für das Nachweissystem erforderlich war. Die Benutzung eines Monochromators hatte sich gegenüber einem Interferenzfilter als geeigneter erwiesen, da Laserstreulicht durch den Monochromator erheblich besser unterdrückt wurde. Als Photolysewellenlänge diente sowohl 193 nm (ArF-Laser) als auch 248 nm (KrF-Laser).

Da der ArF-Photolyselaser in dem beobachteten Wellenlängenbereich selbst schon eine Fluoreszenz erzeugte, war es notwendig, zwischen Photolyselaser und Farbstofflaser mindestens ein Zeitintervall von 3 μs (etwa 7 Lebensdauern von $\text{NH}(c, v=0)$) einzustellen. Als HN_3 -Druck wurde für alle Experimente 0.65 Pa gewählt. Bei diesem Druck beträgt die Stoßfrequenz für 300 K etwa 50 kHz. Dies entspricht etwa 20 μs pro Stoß und zeigt, daß bei einer Wartezeit von 3 μs die Rotationspopulation der ursprünglich vom Photolyselaser erzeugten entsprechen sollte. Ein genaues Zeitdiagramm dieses Verfahrens und eine Zusammenstellung der verwendeten Farbstoffe ist in Kap. 2 schon gegeben worden.

Die erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 5.2.4 (ArF-Photolyselaser) und 5.2.6 (KrF-Photolyselaser) zu sehen. Die Suche nach $\text{NH}(a, v=2)$ im Bereich um 410 nm ($(0,2)$ -Übergang) führte für beide Photolyselaser zu keinem positiven Ergebnis. Die Auswertung der Spektren erfolgte wie in Kap. 3.2 beschrieben und ist in Abb. 5.2.5 und 5.2.7 dargestellt. Es ergaben sich in allen vier Fällen Rotationspopulationen, die sich im Rahmen der Meßgenauigkeit durch Boltzmann-Verteilungen annähern ließen. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 5.2.2 zusammengestellt.

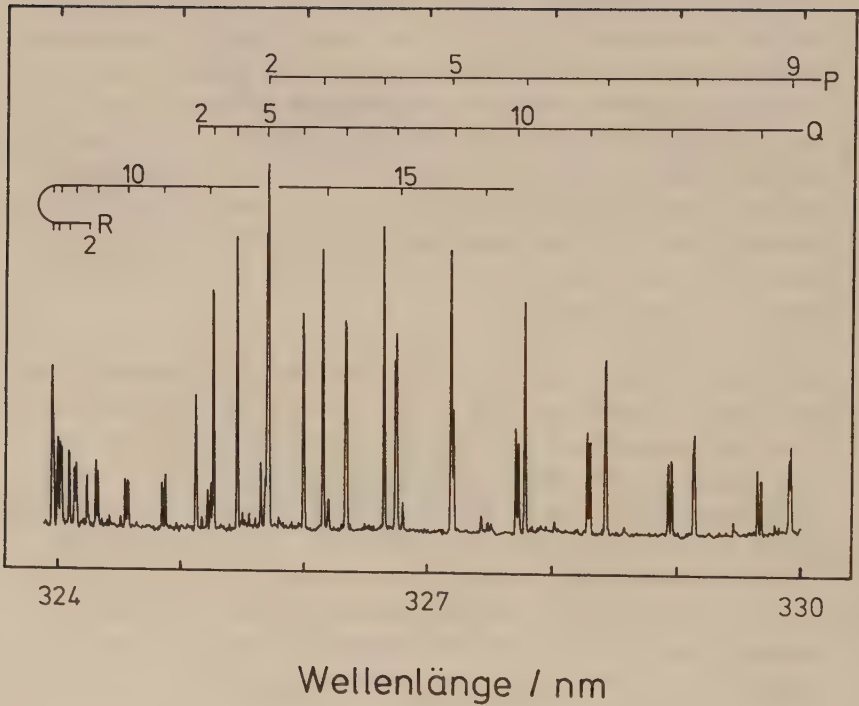


Abb.5.2.4a LIF-Spektrum des Übergangs $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=0)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

$P(\text{HN}_3)$: 0.65 Pa ; Boxcargate : 500 ns

Intervall zwischen Photolyse- und Farbstofflaser : 3 μs

Photolyselaserenergie : 80 mJ / 2.8 cm^2

Farbstofflaserenergie : 0.1 mJ / 7.5 cm^2

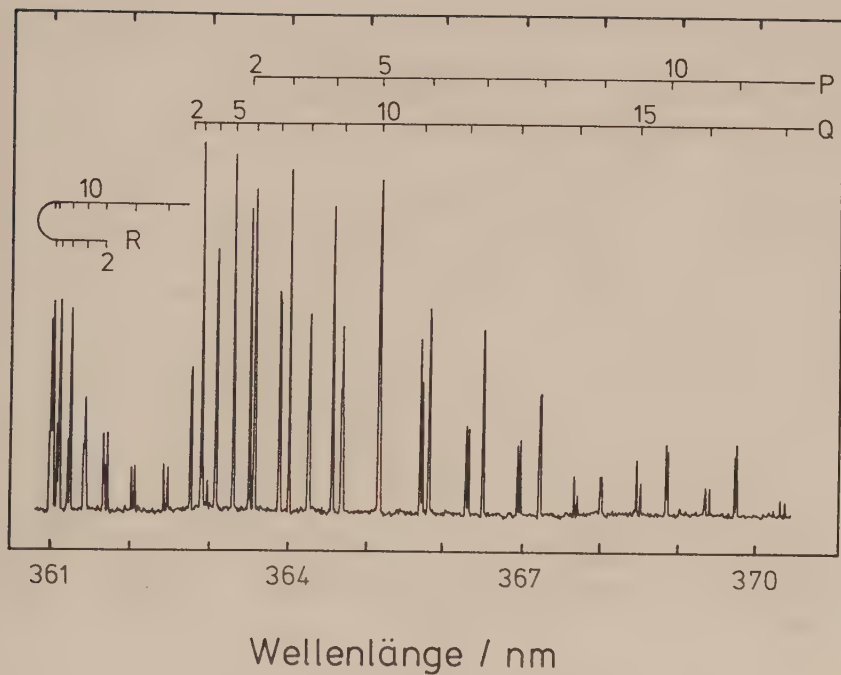


Abb.5.2.4b LIF-Spektrum des Übergangs $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=1)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

$P(\text{HN}_3)$: 0.65 Pa ; Boxcargate : 500 ns

Intervall zwischen Photolyse- und Farbstofflaser : 3 μs

Photolyaselaserenergie : 80 mJ / 2.8 cm^2

Farbstofflaserenergie : 12 mJ / 7.5 cm^2

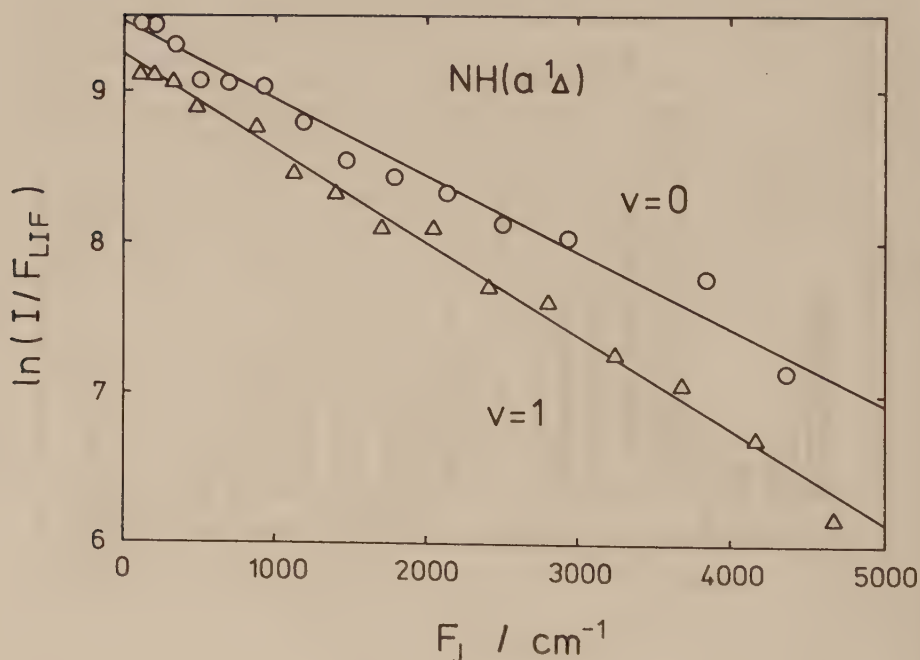


Abb.5.2.5 Rotationspopulationen von $\text{NH}(a^1\Delta, v=0)$ und $\text{NH}(a^1\Delta, v=1)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

Es handelt sich um die Auswertung der in den Abbildungen 5.2.4a und 5.2.4b gezeigten LIF-Spektren. Die einzelnen Punkte stellen Mittelwerte der Auswertung von R-, P- und Q-Linien dar.

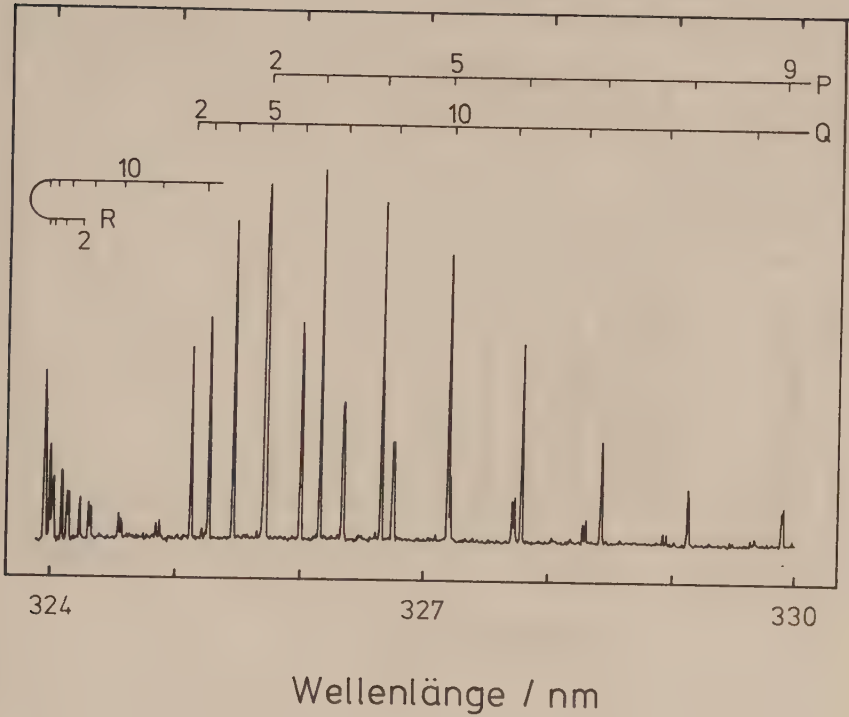


Abb.5.2.6a LIF-Spektrum des Übergangs $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=0)$ in der KrF-Laserphotolyse von HN_3

$P(\text{HN}_3)$: 0.65 Pa ; Boxcargate : 500 ns

Intervall zwischen Photolyse- und Farbstofflaser : 3 μs

Photolyaselaserenergie : 200 mJ / 3.0 cm^2

Farbstofflaserenergie : 0.1 mJ / 7.5 cm^2

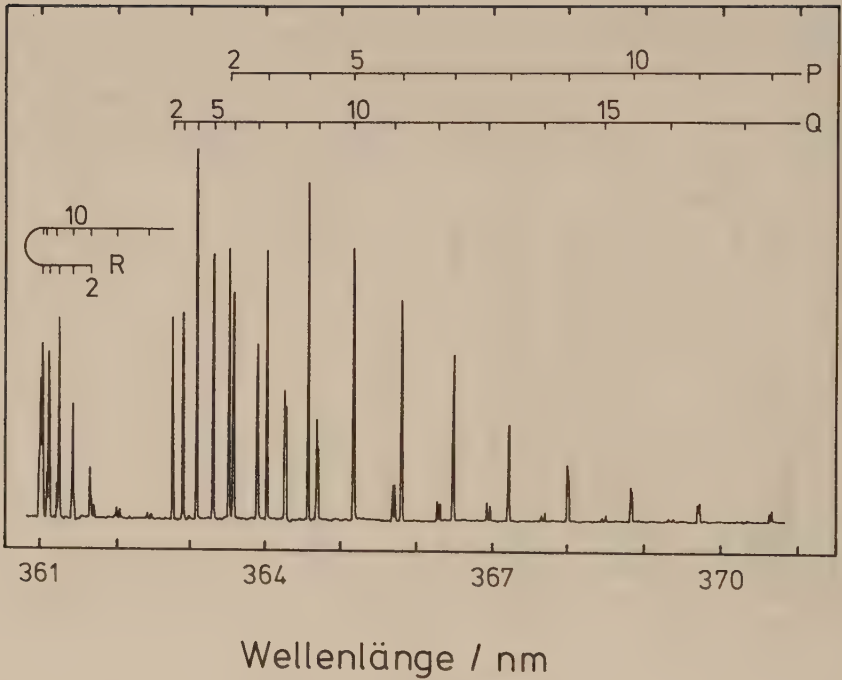


Abb.5.2.6b LIF-Spektrum des Übergangs $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=1)$ in der KrF-Laserphotolyse von HN_3

$P(\text{HN}_3)$: 0.65 Pa ; Boxcargate : 500 ns

Intervall zwischen Photolyse- und Farbstofflaser : 3 μs

Photolyaselaserenergie : 220 mJ / 3.0 cm^2

Farbstofflaserenergie : 12 mJ / 7.5 cm^2

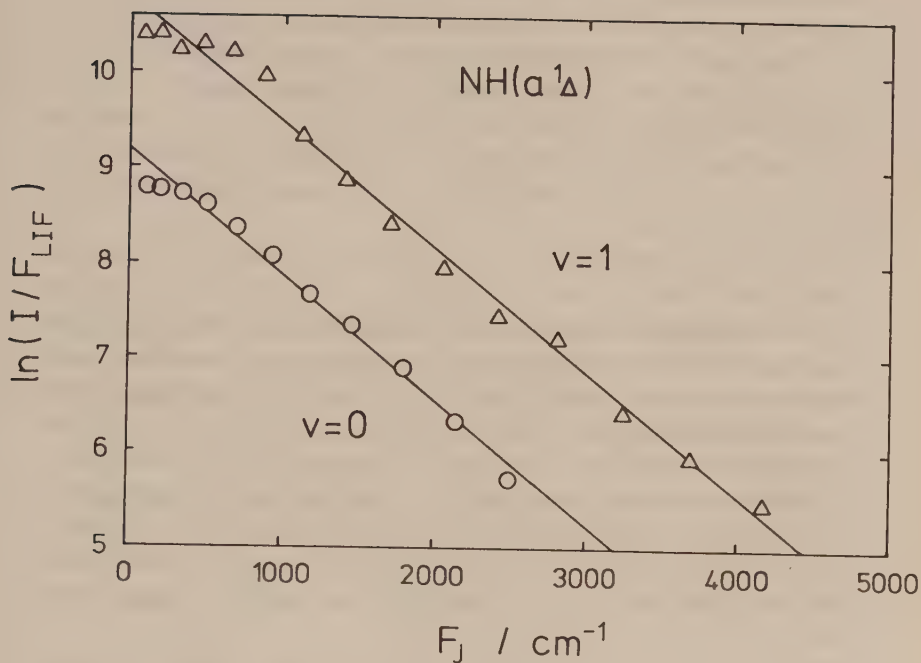


Abb.5.2.7 Rotationspopulationen von $\text{NH}(a^1\Delta, v=0)$ und $\text{NH}(a^1\Delta, v=1)$ in der KrF-Laserphotolyse von HN_3

Es handelt sich um die Auswertung der in den Abbildungen 5.2.6a und 5.2.6b gezeigten LIF-Spektren. Die einzelnen Punkte stellen Mittelwerte der Auswertung von R-, P- und Q-Linien dar.

Tab. 5.2.2 Rotationsverteilungen von $\text{NH}(a, v=0,1)$ in der Photolyse von HN_3 bei 193 nm und 248 nm

Photolysewellenlänge	Zustand	Rotationstemperatur
193 nm	$\text{NH}(a, v=0)$	$3150 \pm 750 \text{ K}$
193 nm	$\text{NH}(a, v=1)$	$2450 \pm 380 \text{ K}$
248 nm	$\text{NH}(a, v=0)$	$1180 \pm 150 \text{ K}$
248 nm	$\text{NH}(a, v=1)$	$1140 \pm 120 \text{ K}$

In den angegebenen Fehlergrenzen für die Rotationstemperaturen spiegeln sich deutlich die verschieden starken Schwankungen der Photolyse- und des Farbstoff-Lasers wieder. Die Intensität des ArF-Excimerlasers besaß während der Messungen eine Schuß-zu-Schuß-Schwankung von etwa $\pm 20\%$, die auch durch eine Glättung der Spektren über etwa 5 Schuß nicht ausgeglichen werden konnte. Hinzu kam bei den Messungen am $(0,0)$ -Übergang die durch den Frequenzverdoppler vergrößerten Schwankungen der Farbstoff-laserintensität. Die Fehlergrenzen geben also keinen Hinweis auf eine eventuelle Abweichung der Rotationspopulationen von einer Boltzmann-Verteilung.

Es erwies sich als notwendig, den Abfall der ArF-Laserintensität während der Aufnahmezeit eines Spektrums (Dauer etwa 2 Stunden) auf etwa die Hälfte der Anfangsintensität zu berücksichtigen. Durch Vorexperimente wurde festgestellt, daß dieser Abfall nach einer Aufwärmperiode von etwa 5000 Schuß nach dem Befüllen des Excimerlasers etwa linear erfolgte. Diese Aufwärmperiode wurde für die Einstellung der Meßparameter benutzt und erst dann mit der Aufnahme des Spektrums begonnen. Die Korrektur erfolgte dann linear unter Berücksichtigung der Position einer Linie, die sich bei konstantem Wellenlängeninkrement in eine Zeit umrechnen ließ. Eine solche Korrektur für den Farbstofflaser und den KrF-Photolyse-laser erwiesen sich nicht als nötig, da ihre Intensitäten während der Aufnahme praktisch konstant blieben. Die Richtigkeit dieser Korrekturen

zeigt sich in der Übereinstimmung der Auswertung der P-, Q- und R-Zweige, da die Linien des R-Zweiges nur in einen kleinen Wellenlängenbereich liegen, während die P- und Q-Linien den ganzen Bereich überstreichen.

Eine genaue Suche mit größerer Meßempfindlichkeit brachte das Ergebnis, daß in allen vier Spektren die Q-Linien bis zur Quantenzahl 17 gefunden werden konnten. Dies liegt an der Prädissoziationsrate des Zustandes $\text{NH}(c, v=0, J')$, die für J' größer 17 keine detektierbare Emission mehr erlaubt (siehe Tab. 9.1.1). Ein Rückschluß auf eine eventuelle energetische Grenze bei der Bildung von $\text{NH}(a, v, J'')$ ist also in diesen Fällen nicht möglich.

Aufgrund der Λ -Aufspaltung des $\text{NH}(a)$ - und $\text{NH}(c)$ -Zustandes besteht jede der gezeigten Linien aus zwei Komponenten, deren Abstand mit der Rotationsquantenzahl wächst (siehe Kap.4.2). Ab der Quantenzahl sieben ist die Linienbreite kleiner als der Abstand der Λ -Komponenten und die Linien spalten auf. Eine sorgfältige Aufnahme einer solchen Doppellinie wird in Abb.5.4.1 gezeigt. Der Abstand der Linien entspricht mit etwa 0.025 nm der Λ -Aufspaltung des $\text{NH}(c^1\Pi)$ -Zustandes. Die entsprechende Aufspaltung des $\text{NH}(a^1\Delta)$ -Zustandes ist etwa einen Faktor einhundert kleiner⁴⁰. Die Intensität der Linien, die proportional der Population der beiden Λ -Komponenten des $\text{NH}(a^1\Delta)$ -Zustandes ist, zeigt, daß beide Komponenten zum Zeitpunkt der Aufnahme (3 μs nach dem Photolyselaser) gleich bevölkert sind. Es ist nicht bekannt, wie schnell zwei Λ -Komponenten ineinander übergehen können, deshalb ist ein Rückschluß auf die ursprüngliche relative Bevölkerung nur bedingt möglich. Dieser Vorbehalt gilt bei allen hier getroffenen Aussagen über die Populationsverhältnisse der Λ -Komponenten, doch ist er beim $\text{NH}(a)$ -Zustand wegen des geringen energetischen Unterschiedes besonders angebracht.

Die Rotationsverteilung von $\text{NH}(a, v=0)$ in der KrF-Laserphotolyse von HN_3 wurde schon von Dekoven und Baranavski¹⁵ beschrieben und wird dort mit einer Rotationsenergie von $770 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ ($1100 \pm 115 \text{ K}$) angegeben. Diese Übereinstimmung ist verwunderlich, da diese Autoren weder Prädissoziation von $\text{NH}(c, v=0)$ noch Sättigungseffekte bei der Auswertung berücksichtigt haben. Der Grund hierfür muß in dem HN_3 -Druck von 5.3 Pa liegen, der von diesen Autoren benutzt wurde. Bei diesem HN_3 -Druck wird

die Lebensdauer von $\text{NH}(c)$ vornehmlich durch Löschprozesse bestimmt und nicht durch Abstrahlung und Prädissoziation. Der Nachteil bei diesem hohen Druck, insbesondere bei der durch das HN_3 -Herstellungsverfahren dieser Autoren bedingten Beimischung von 80 Pa Helium (Stoßfrequenz für 300 K etwa $6 \text{ MHz} = 0.16 \mu\text{s}$ pro Stoß bei einem benutzten Zeitintervall von $1 \mu\text{s}$ zwischen Photolyse- und Farbstoff-Laser) liegt in dem Einfluß von Rotationsrelaxation. Von den Autoren wird jedoch angegeben, daß keine Relaxation festgestellt werden konnte.

Für die ArF-Laserphotolyse von HN_3 wird von Hall et al.⁴⁵ eine Rotationstemperatur für $\text{NH}(a, v=0)$ von etwa 10000 K abgeschätzt. Diese Autoren benutzten für ihre Messungen ein Absorptionsverfahren und trafen ihre Abschätzung aus den Intensitäten von nur zwei Linien, R(14) und R(25), bei einem HN_3 -Druck von 133 Pa und einem Zeitintervall von einigen μs zwischen Photolyse- und Nachweis-Laser. Außerdem wird von ihnen ein Ansteigen der $\text{NH}(a)$ -Intensität nach dem Photolyselaser berichtet, das nur durch $\text{NH}(a)$ produzierende Sekundärreaktionen gedeutet werden kann. Aus diesen Gründen kann die von ihnen berichtete Rotationstemperatur von 10000 K und die Translationstemperatur von 570 K nicht auf den Photodissoziationsprozeß zurückgeführt werden.

5.2.4 NH(b,v=0)

Für die Untersuchung von NH(b,v=0) wurden die gleichen Nachweistechniken wie für NH(a,v=0,1) angewendet. Die Meßbedingungen wurden in Kap. 5.2.3 schon ausführlich behandelt. An dieser Stelle soll deshalb nur auf einige Unterschiede eingegangen werden.

Der Farbstofflaser war auf den Übergang NH(c,v=0 ← b,v=0) bei 452 nm eingestellt. Der Nachweis erfolgte wie bei allen anderen LIF-Singulett-spektren bei 326 nm durch die Emission NH(c,v=0 → a,v=0), da diese aufgrund des größten Übergangsmoments das beste Signal lieferte. Als Photo-lyselichtquelle wurde ein ArF-Excimerlaser benutzt. Eines der dabei erhaltenen Spektren wird in Abb.5.2.8 zusammen mit der Populationsana-lyse gezeigt. Abweichend vom NH(c-a)-System sind die Linien hier nicht aufgespalten, da der NH(b¹Σ⁺)-Zustand aufgrund des fehlenden Bahndrehmo-ments der Elektronen keine Λ-Verdopplung aufweist.

Die Auswertung zweier unabhängig aufgenommener Spektren nach dem in Kap. 3.2 beschriebenen Verfahren lieferte die folgenden Ergebnisse :

Spektrum I (Auswertung von R(0) bis R(12)) : $T_{\text{rot}} = 1580 \pm 550 \text{ K}$

Spektrum II (Auswertung von R(0) bis R(12), : $T_{\text{rot}} = 1470 \pm 400 \text{ K}$
Q(1) bis Q(13), P(2) bis P(11))

Eine gewichtete Mittelwertbildung ergibt eine Rotationstemperatur für NH(b,v=0) von $1510 \pm 350 \text{ K}$.

NH(b) zeigt als einziger der hier besprochenen NH-Zustände eine Anomalie : die Populationen der Quanten J=0 und J=1 weichen sehr stark (etwa um einen Faktor 2) von einer Boltzmann-Verteilung ab (siehe Abb.3.2.8b) . Dies bedeutet, daß der rotationslose Zustand der NH(b)-Moleküle stark unterdrückt ist. Bei NH(a) und NH(c) ist dies nicht zu sehen, da hier die rotationslosen Zustände fehlen.

Die Suche nach NH(b,v=0) in der KrF-Laserphotolyse und nach NH(b,v=1) in der ArF- und KrF-Laserphotolyse von HN₃ führte zu keinem Ergebnis.

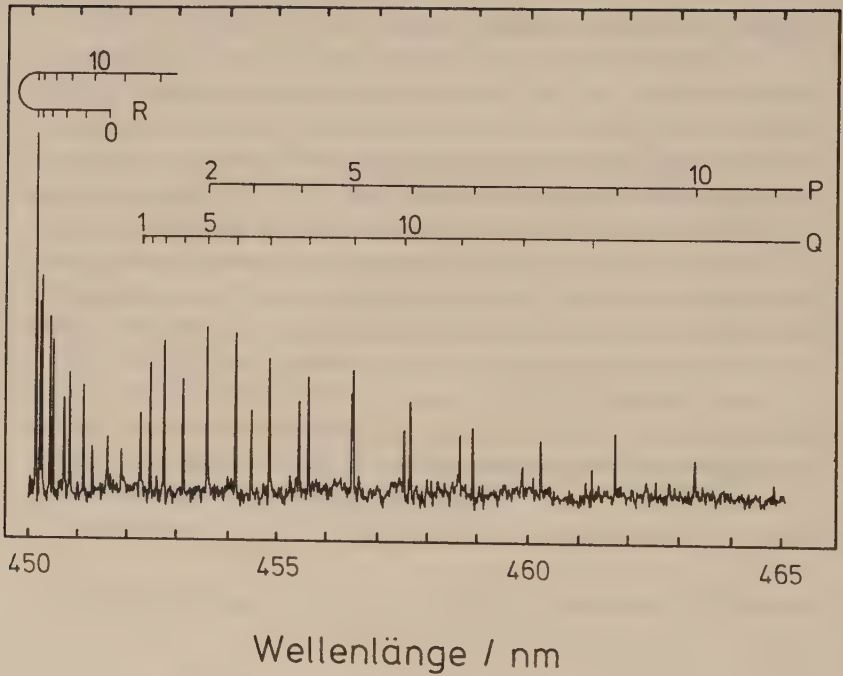


Abb.5.2.8a LIF-Spektrum des Übergangs $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow b^1\Sigma^+, v=0)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

$P(\text{HN}_3)$: 0.65 Pa ; Boxcargate : 500 ns

Intervall zwischen Photolyse- und Farbstofflaser : 3 μs

Photolyaselaserenergie : 100 mJ / 2.8 cm^2

Farbstofflaserenergie : 10 mJ / 7.5 cm^2

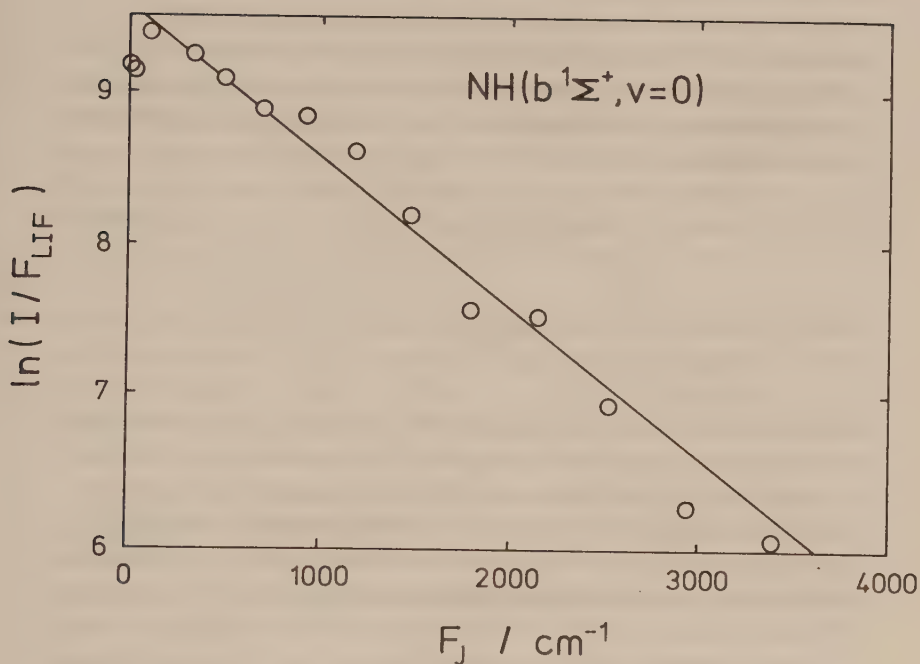


Abb.5.2.8b Rotationspopulation von $\text{NH}(b^1\Sigma^+, v=0)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

Es handelt sich um die Auswertung des in Abbildung 5.2.8a gezeigten LIF-Spektrums. Die einzelnen Punkte stellen Mittelwerte der Auswertung von R-, P- und Q-Linien dar.

5.3 Vibrationsverteilungen

5.3.1 NH(a)

In Kap. 3.2 konnte gezeigt werden, daß für die Auswertung von LIF-Experimenten keine Sättigungseffekte zu berücksichtigen sind. Für die Bestimmung der Vibrationsverteilung von NH(a) kann deshalb auf Gl.3.2.6 zurückgegriffen werden. Diese Gleichung setzt die Intensität einer LIF-Linie in Beziehung zum Strahlungsfluß des Lasers und zur Population des betrachteten Rotationszustandes.

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} (I) = k B_1 \rho P_L (A_R / \sum A_R) F_{\text{gate}} N_{J''} \quad \text{Gl.5.3.1}$$

$$\text{mit } F_{\text{gate}} = \frac{\sum A_R}{\sum A_R + A_d + A_q} [\exp(-t_a/\tau) - \exp(-t_g/\tau)]$$

Gl.5.3.1 gibt den korrekten Grenzwert für $\rho \rightarrow 0$ von Gl. 3.2.2 wieder. Um diese Gleichung für die Bestimmung einer Vibrationsverteilung benutzen zu können, muß von der Population eines Rotationszustandes auf die Population des Vibrationszustandes geschlossen werden. In Kap.5.2.3 wurde festgestellt, daß die Rotationsverteilungen von NH(a, v=0,1) durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden können :

$$\frac{N_{J''}}{N(v)} = \frac{2J''+1}{Q_R} \exp(-F_{J''} / kT_{\text{rot}}) \quad \text{Gl.5.3.2}$$

$$\text{mit } Q_R = \sum_{J''} (2J''+1) \exp(-F_{J''} / kT_{\text{rot}})$$

$$N(v) = \frac{\sum (2J''+1) \exp(-F_{J''} / kT_{\text{rot}})}{(2J''+1) \exp(-F_{J''} / kT_{\text{rot}})} N_{J''} = \frac{1}{F_{\text{rot}}} N_{J''} \quad \text{Gl.5.3.3}$$

Der Faktor F_{rot} beschreibt den Anteil der betrachteten Linie an dem Gesamtübergang und ist nur von der Rotationstemperatur abhängig. Setzt man nun die Intensitäten $I(v)$ zweier Linien, die von unterschiedlichen Vibrationszuständen stammen, ins Verhältnis, so erhält man durch Zusammenfassen von Gl.5.3.1 und 5.3.3 die folgende Beziehung :

$$\frac{I(v=1)}{I(v=0)} = \frac{B_1(v=1)}{B_1(v=0)} \cdot \frac{\rho(v=1)}{\rho(v=0)} \cdot \frac{F_{\text{rot}}(v=1)}{F_{\text{rot}}(v=0)} \cdot \frac{F_{\text{gate}}(v=1)}{F_{\text{gate}}(v=0)} \cdot \frac{A_T(v'=0, v''=1)}{A_T(v'=0, v''=0)} \cdot \frac{N(v=1)}{N(v=0)} \quad \text{Gl.5.3.4}$$

Es zeigte sich, daß die größte experimentelle Schwierigkeit in der Bestimmung des Strahlungsfeldes des Farbstofflasers lag. Da die beiden betrachteten Vibrationsübergänge $NH(c, v=0 \leftarrow a, v=0)$ und $NH(c, v=0 \leftarrow a, v=1)$ nicht im Bereich eines Farbstoffes des Farbstofflasers liegen, mußte während der Messung der Farbstoff gewechselt werden. Dieser Wechsel erfolgte wegen des benutzerfreundlichen Dye-Selektor-Systems in so kurzer Zeit (ca. eine Minute), daß sich während dieser Zeitspanne die eingestellten experimentellen Parameter nicht veränderten. Um zu vermeiden, daß sich durch Einsatz eines Frequenzverdopplerkristalls das Farbstofflaserprofil änderte, wurden zwei Linien gewählt, die vom Farbstofflaser direkt ohne Verdoppler erreichbar sind. Es handelt sich dabei um die Linien P(15) für $NH(c, v=0 \leftarrow a, v=0)$ (siehe Abb.5.5.3) und Q(2) für $NH(c, v=0 \leftarrow a, v=1)$ (siehe Abb.5.2.4b). Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Bandbreite des Farbstofflasers bei den zwei Wellenlängen (siehe Gl.3.2.11 und Tab.5.4.1) kann deshalb das Verhältnis der Strahlungsfelder durch das Verhältnis $0.45/0.35 \times E_L(v=1)/E_L(v=0)$ (E_L = gemessene Farbstofflaserenergie) ersetzt werden.

Die Messungen selbst wurden wie folgt durchgeführt :

- eine Λ -Komponente der Linie P(15) des Übergangs $\text{NH}(c, v=0 \leftarrow a, v=0)$ wurde bei 335.743 nm zu den Zeiten $\Delta t = 3, 4, 6, 8 \mu\text{s}$ vom Farbstofflaser abgefahren und die vollständigen Linien im Rechner abgespeichert (Δt = Zeitspanne zwischen Photolyse- und Farbstofflaser)
- die Energie des Farbstofflasers $E_L(v=0)$ wurde direkt vor der Zelle gemessen
- der Farbstoff wurde gewechselt
- die Linie Q(2) des Übergangs $\text{NH}(c, v=0 \leftarrow a, v=1)$ wurde bei 362.750 nm zu den Zeiten $\Delta t = 3, 4, 6, 8 \mu\text{s}$ vom Farbstofflaser abgefahren und die vollständigen Linien (enthalten beide Λ -Komponenten) im Rechner abgespeichert
- die Energie des Farbstofflasers $E_L(v=1)$ wurde wieder direkt vor der Zelle gemessen
- die abgespeicherten Linien wurden im Rechner integriert und gemäß einem Zeitgesetz erster Ordnung auf $\Delta t=0$ extrapoliert. Es ergaben sich dabei Lebensdauern der Zustände $\text{NH}(a, v=0, J=15)$ und $\text{NH}(a, v=1, J=2)$ von etwa $4.5 \mu\text{s}$. Die Intensität der Linie P(15) wurde zur Berücksichtigung der zweiten Λ -Komponente verdoppelt

Dieses Meßprogramm wurde bei einem HN_3 -Druck von 0.65 Pa für den ArF-Photolyselaser durchgeführt und lieferte die in Tab. 5.3.1 zusammengefaßten Ergebnisse. Für die Berechnung der Einstein-Koeffizienten B_1 wurden Gl.3.2.7 zusammen mit der von Lents³¹ angegebenen relativen Übergangswahrscheinlichkeit $A_{10}=0.0457A_{00}$ für $\text{NH}(c-a)$ benutzt. Die Werte für F_{gate} und A_T wurden mit Hilfe der in Tab.9.1.1 angegebenen Lebensdauern und den eingestellten Meßparametern ($t_a=100 \text{ ns}$, $t_e=600 \text{ ns}$) erhalten.

Tab. 5.3.1 Bestimmung der Vibrationsverteilung für NH(a)

Zustand	Linie	E_L / mJ	Wellen- länge / nm	F_{rot}	F_{gate}	$B_1(v) /$ $m^3 J^{-1} s^{-2}$	$I(v)$
NH(a,v=0)	P(15)	1	335.743	0.017	0.23	8.7×10^{17}	356
NH(a,v=1)	Q(2)	4	362.750	0.016	0.39	7.5×10^{16}	67

Aus diesen Werten ergibt sich für die ArF-Laserphotolyse von HN_3 für den elektronischen Zustand NH(a) eine relative Bevölkerung der Schwingungszustände $v=0$ und $v=1$ von $N(v=1)/N(v=0) = 0.27$. Da die Suche nach $v=2$ im Bereich um 410 nm (NH(c,v=0 $\leftarrow$ a,v=2)) zu keinem Ergebnis führte, ergeben sich die folgenden relativen Populationen für diese Schwingungszustände :

$$N(\text{NH(a,v=0)}) = 0.79$$

$$N(\text{NH(a,v=1)}) = 0.21$$

Die Richtigkeit dieser Angabe hängt in sehr großem Maße von der Annahme ab, daß sich das Verhältnis der Strahlungsfelder des Farbstofflasers durch das Verhältnis der Energien ersetzen läßt. Diese Annahme erscheint zwar sinnvoll, sie läßt sich aber nicht experimentell untermauern. Eine weitere systematische Fehlerquelle liegt in der Benutzung der in der Literatur angegebenen Übergangsmomente und Prädissoziationsraten, deren Genauigkeit nicht quantitativ angegeben werden kann.

Um die Genauigkeit der Messung trotzdem zu beurteilen, können die wichtigsten Fehlerquellen wie folgt angegeben werden :

- Der Faktor F_{rot} hängt in diesem Temperaturbereich erstaunlich schwach von der Rotationstemperatur ab . Seine Schwankungsbreite kann aus den Fehlergrenzen für die Rotationstemperaturen mit etwa 10% errechnet werden.
- Die Bestimmung der LIF-Intensitäten mit nachfolgender Extrapolation auf $\Delta t=0$ ergab einen statistischen Fehler von 15%.
- die Messung der Farbstofflaserenergie ist aufgrund von experimentellen

Schwierigkeiten mit einem Fehler von etwa 30% behaftet.

Aus diesen Angaben läßt sich ohne Berücksichtigung der oben erwähnten systematischen Fehler eine Schwankungsbreite der Populationen von 35% errechnen.

5.3.2 NH(b)

Es wurde der Versuch unternommen, $\text{NH}(b, v=1)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3 durch ein LIF-Experiment zu finden. Dazu wurde ein Farbstoff ausgesucht, der es ermöglichte, den Übergang $\text{NH}(c, v=0 \leftarrow b, v=1)$ bei 530 nm zu untersuchen. Bei diesem Experiment konnte jedoch kein Signal gefunden werden. Eine quantitative Interpretation dieses Experimentes ist nicht möglich, da die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten für dieses System nicht bekannt sind. Sollten sich diese Übergangswahrscheinlichkeiten jedoch so wie für das System $\text{NH}(c-a)$ verhalten, so kann aus dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis abgeschätzt werden, daß die Population von $\text{NH}(b, v=1)$ kleiner als 5% der Population von $\text{NH}(b, v=0)$ sein muß.

5.3.3 NH(c)

Für die Bestimmung der Vibrationsanregung von NH(c) wurden die Emissionen NH(c, v=0 → a, v=0) bei 325 nm und NH(c, v=1 → a, v=0) bei 305 nm benutzt. Die Emission NH(c, v=1 → a, v=1) liegt ebenfalls um 325 nm und kann deshalb für diese Untersuchungen nicht herangezogen werden. Eine dem Übergang NH(c, v=1 → a, v=2) entsprechende Emission konnte bei 373 nm nicht gefunden werden.

Die Emissionen NH(c, v=0 → a, v=0) und NH(c, v=1 → a, v=0) wurden bei einem HN₃-Druck von 4 Pa, einer Auflösung von 0.75 nm und einem Boxcarmeßtor von 20 bis 120 ns aufgenommen und mit entsprechenden Simulationen verglichen (siehe Kap. 3.3). Es ergab sich dabei ein Intensitätsverhältnis von 200 zu 1. Um diese Messung zu interpretieren, kann Gl.5.3.5 herangezogen werden. Sie wurde aus Gl.3.1.6 durch Summation über sämtliche Rotationszustände und durch Addition der Intensitäten in P-, Q- und R-Zweig erhalten:

$$I(v) = C \cdot \tilde{\nu}_v^3 \frac{A_r(v', v'')}{\sum A_r + A_p + A_q} \cdot [\exp(-t_a/\tau) - \exp(-t_e/\tau)] \cdot N(v) \quad \text{Gl.5.3.5}$$

Wegen des hohen HN₃-Druckes können Löschprozesse nicht vernachlässigt werden. Deshalb wird dieser Verlustprozeß durch die Verlustrate $A_q = k_q(\text{HN}_3) \cdot P(\text{HN}_3)$ mit berücksichtigt. Durch Substitution kann diese Gleichung weiter vereinfacht werden:

$$F_{\text{gate}}(v) = \frac{\sum A_r(v)}{\sum A_r(v) + A_p(v) + A_q(v)} [\exp(-t_a/\tau_v) - \exp(-t_e/\tau_v)]$$

$$I(v) = C \cdot \tilde{\nu}_v^3 \cdot F_{\text{gate}}(v) \frac{A_r(v', v'')}{\sum A_r(v)} \cdot N(v) \quad \text{Gl.5.3.6}$$

$$\frac{I(v=1)}{I(v=0)} = \frac{A_T(v'=1, v''=0)}{A_T(v'=0, v''=0)} \cdot \frac{\sum A_T(v=0)}{\sum A_T(v=1)} \cdot \frac{\tilde{\nu}_{v=1}^3 F_{\text{gate}}(v=1)}{\tilde{\nu}_{v=0}^3 F_{\text{gate}}(v=0)} \cdot \frac{N(v=1)}{N(v=0)} \quad \text{Gl. 5.3.7}$$

Einige Übergangswahrscheinlichkeiten $A_T(v', v'')$ sind von Lents³¹ experimentell bestimmt worden. Sie sind in Tab. 5.3.2 zusammengefaßt :

Tab. 5.3.2 relative Übergangswahrscheinlichkeiten und Franck-Condon-Faktoren nach Lents³¹

Übergang	v'	v''	Übergangswahrscheinlichkeit	Franck-Condon-Faktor

NH(A-X)	0	0		1
	0	1	$A_T(v', v'')=0.0056$ $A_T(v'=0, v''=0)$	0.0000297
	1	0	$A_T(v', v'')=0.0380$ $A_T(v'=1, v''=1)$	0.0000318
	1	1		0.999
	1	2	$A_T(v', v'')=0.0111$ $A_T(v'=1, v''=1)$	0.000584
NH(c-a)	0	0		0.741
	0	1	$A_T(v', v'')=0.0457$ $A_T(v'=0, v''=0)$	0.217
	1	0		0.19
	1	1		0.238
	1	2		0.358
NH(c-b)	0	0	$A_T(v', v'')=0.0328$ $A_T(\text{NH(c-a)})$	0.754
	0	1		0.209

Da das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten $A_T(v'=1, v''=0) / A_T(v'=1, v''=1)$ für NH(c-a) nicht bekannt ist, wurde für diese Überlegungen das Verhältnis der Franck-Condon-Faktoren benutzt. Es zeigt sich zwar, daß die Franck-Condon-Faktoren die bekannten Übergangswahrscheinlichkeiten falsch beschreiben, doch kann die obige Annahme durch das Fehlen der NH(c, v=1 → a, v=2)-Emission unterstützt werden. Sollte die Übergangswahrscheinlichkeit des (1,0)-Übergangs wie bei den bekannten Fällen kleiner als der Franck-Condon-Faktor sein, so gewinnt er durch das Fehlen des (1,2)-Übergangs wieder etwas zurück.

Für die ebenfalls unbekannte Übergangswahrscheinlichkeit $A_T(v'=1)$ erscheint es sinnvoll, sie gleich $A_T(v'=0)$ zu setzen (für den Übergang NH(A-X) wird für diese beiden Übergangswahrscheinlichkeiten von Hay und Dunning³⁰ ein Unterschied von 16% berechnet).

Mit Hilfe dieser Annahmen läßt sich die relative Population von NH(c, v) nach Gl.5.3.7 wie folgt abschätzen :

$$N(\text{NH}(c, v=0)) = 0.95$$

$$N(\text{NH}(c, v=1)) = 0.05$$

5.3.4 NH(A)

Die Vibrationsanregung von NH(A) wurde nach der gleichen Methode wie für NH(c) bestimmt. Dazu wurde ein Spektrum der Emissionen $\text{NH}(A, v=0 \rightarrow X, v=0)$ und $\text{NH}(A, v=1 \rightarrow X, v=1)$ im Bereich 336 nm bei einem HN_3 -Druck von 0.13 Pa und einem Boxcarmeßtor von 20 bis 520 ns aufgenommen (siehe etwa Abb.6.4.1).

Das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionen wurde durch Vergleich mit entsprechenden Simulationen (Kap.3.3) mit 84 zu 16 bestimmt.

Die für Gl.5.3.7 nötigen Übergangswahrscheinlichkeiten wurden der Arbeit von Hay und Dunning³⁰ entnommen, die das Verhältnis $A_r(v'=0, v''=0) / A_r(v'=1, v''=1)$ mit 1.16 berechneten. Dieses Ergebnis stimmt gut mit einer neueren experimentellen Messung der Lebensdauer von $\text{NH}(A, v=0)$ und $\text{NH}(A, v=1)$ überein⁴⁷ (423 ns für $v=0$ und 461 ns für $v=1$). Mit Hilfe dieser Werte können die relativen Populationen wie folgt angegeben werden :

$$N(\text{NH}(A, v=0)) = 0.86$$

$$N(\text{NH}(A, v=1)) = 0.14$$

Die Genauigkeit dieser Angabe hängt von dem Vergleich zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum (etwa 5% Fehler möglich) , von den Übergangsmomenten (etwa 10% Abweichung zwischen Experiment⁴⁷ und Rechnung³⁰) und von der Konstanz der experimentellen Meßparameter (etwa 10%) ab und kann mit etwa 25% abgeschätzt werden.

5.4 Translationsverteilungen

5.4.1 Linienform

In einem LIF-Experiment setzt sich die Linienbreite eines Signals aus vier Komponenten zusammen²⁸ :

- die natürliche Linienbreite $\delta\nu = A_t / 2$. Sie ist mit etwa 320 kHz (entspricht 10^{-5} cm^{-1}) zu vernachlässigen.
- die Druckverbreiterung, die z.B. für die Na-D-Linie²⁸ $0.7 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ beträgt und für diese Überlegungen ebenfalls keine Rolle spielt
- die Dopplerverbreiterung, die bei hoher kinetischer Energie der absorbierenden Teilchen auftritt
- die Linienbreite des Farbstofflasers

Ist die Linienbreite des Farbstofflasers unendlich klein und spielt nur Dopplerverbreiterung eine Rolle, so ist die Linienform bei Annahme einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die Geschwindigkeiten der NH-Moleküle durch eine Gauß-Funktion mit der Halbwertsbreite

$$\delta\nu_D = (2\nu_0/c) \sqrt{2E_{\text{trans}} \ln 2/m} \quad \text{Gl. 5.4.1}$$

$$\delta\nu_D = 3046 \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{E_{\text{trans}}/M}$$

gegeben²⁸. E_{trans} : mittlere Translationsenergie der NH-Moleküle
 m , M : Molekulargewicht von NH

Kann auch die Linienform des Farbstofflasers durch eine Gauß-Funktion mit einer Linienbreite von $\delta\nu_L$ beschrieben werden, so addieren sich beide Komponenten wieder zu einer Gauß-Funktion mit der experimentellen Linienbreite $\delta\nu_{\text{exp}}$ ⁴⁸ :

$$\delta\nu_{\text{exp}}^2 = \delta\nu_L^2 + \delta\nu_D^2 \quad \text{Gl. 5.4.2}$$

5.4.2 Messung der Translationsverteilung

Für die Bestimmung der Translationsverteilung wird nach Gl. 5.4.1 und 5.4.2 die Linienbreite des Farbstofflasers benötigt. Da sie stark von der jeweiligen Justierung des Lasers abhängen kann, muß sie 'in situ' mit dem benutzten Farbstoff bestimmt werden.

Dies geschah durch langsame Aufnahme der Linie Q(2) bei den einzelnen Übergängen in 6650 Pa Argon, 0.65 Pa HN_3 und mit einem Zeitintervall zwischen Photolyse- und Farbstofflaser von 20 μs . Unter diesen Meßbedingungen wurde festgestellt, daß sich die Rotationstemperatur in allen Fällen auf 300 ± 50 K erniedrigt hatte. Deshalb kann als sicher angenommen werden, daß sich auch die Translation der Teilchen durch eine Raumtemperaturverteilung beschreiben läßt. Mit $T_{\text{trans}}=300$ K ergibt sich für die Dopplerverbreiterung einer Linie eine Halbwertsbreite von 2.95 GHz (entspricht 0.1 cm^{-1}). Entsprechend Gl.5.4.2 würde eine Laserlinie der Breite 0.50 cm^{-1} dadurch auf 0.51 cm^{-1} aufgeweitet. Unter den oben erwähnten Meßbedingungen kann also die Laserlinienbreite praktisch direkt bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.4.1 zusammengetragen worden.

Tab. 5.4.1 Linienbreiten der LIF-Signale in 6650 Pa Ar und 0.65 Pa HN_3

Farbstoff	Wellenlänge	gemessene Linienbreite	Herstellerangabe ^a
SR 101 + SHG	325 nm	0.47 cm^{-1}	$0.38 - 0.54 \text{ cm}^{-1}$ ^b
Butyl-BPD	363 nm	0.35 cm^{-1}	0.32 cm^{-1}
Coumarin 47	452 nm	0.37 cm^{-1}	0.36 cm^{-1}
p-Terphenyl	336 nm		0.45 cm^{-1}

a : Lambda Physik

b : Die Angabe des Herstellers bei Benutzung eines Frequenzverdopplers (SHG) liegt bei $\sqrt{2}$ bis 2 mal der Linienbreite der unverdoppelten Linie.

Abb. 5.4.1 zeigt die Aufnahme der in zwei Λ -Komponenten aufgespaltenen Linie R(11) des Übergangs $\text{NH}(c, v=0 \rightarrow a, v=0)$ in 0.65 Pa HN_3 im Vergleich mit einer berechneten Gauß-Funktion. Es wird deutlich, daß sich die Linienprofile sehr gut durch eine Gauß-Funktion beschreiben lassen. Der Abstand der beiden Linien ist genau bekannt und kann zur internen Kalibrierung bei der Bestimmung der Halbwertsbreite benutzt werden.

Bei den Messungen in reiner HN_3 zeigte sich, daß die Linienbreiten mit Vergrößerung des Zeitintervalls zwischen Photolyse- und Farbstoff-Laser abnahmen. Der Grund hierfür kann darin liegen, daß schnellere Moleküle das Beobachtungsvolumen eben auch schneller verlassen. Aus den gemessenen Linienbreiten läßt sich eine mittlere Geschwindigkeit der Moleküle von etwa 6000 m s^{-1} berechnen. Bei dieser Geschwindigkeit legen die Teilchen pro μs 0.6 cm zurück, eine Entfernung, die im Bereich der Dimension des Beobachtungsvolumens liegt. Die obige Erklärung scheint also sinnvoll zu sein.

Da eine Messung der Linienbreiten direkt nach dem Photolyselaser wegen Fremdfloreszenzen nicht möglich ist, wurden die Linienbreiten bei verschiedenen Zeitintervallen zwischen den Lasern bestimmt, in Doppler-Linienbreiten umgerechnet und halblogarithmisch aufgetragen ($\ln \nu_D$ gegen Δt). Es zeigte sich, daß eine solche Auftragung zur Extrapolation der Dopplerbreiten auf $\Delta t=0$ s sehr gut geeignet ist. In Tabelle 5.4.2 sind die nach Gl. 5.4.2 aus den gemessenen Linienbreiten bestimmten zusammen mit den auf $\Delta t=0$ s extrapolierten Dopplerbreiten und den daraus nach Gl. 5.4.1 berechneten kinetischen Energien von NH zusammengefaßt. Die Genauigkeit der kinetischen Energien läßt sich aus den Extrapolationen mit etwa 10% abschätzen.

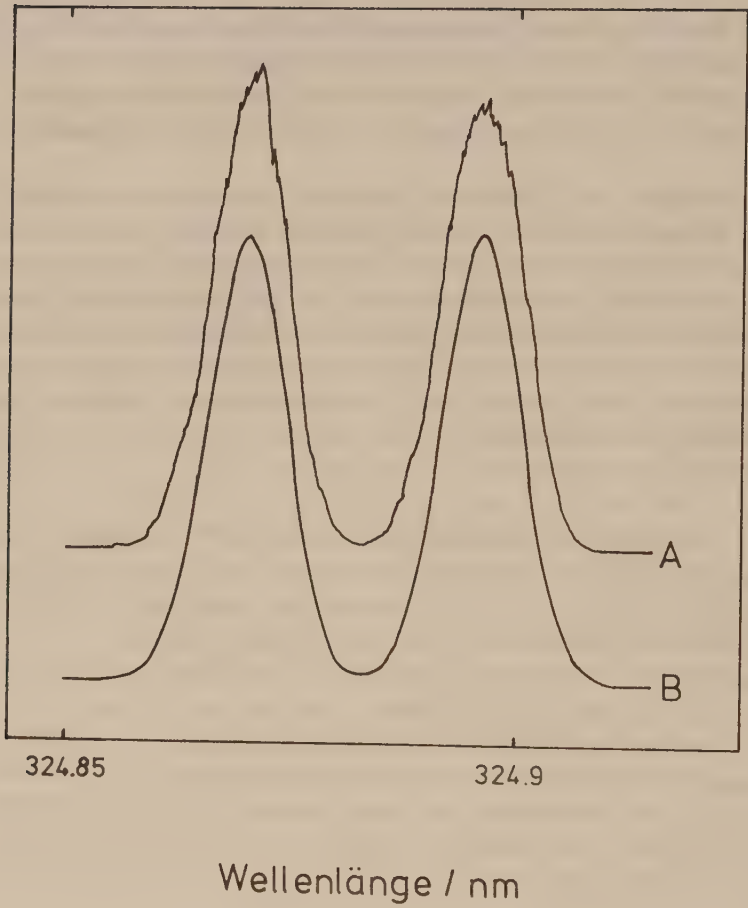


Abb.5.4.1 LIF-Spektrum der Linie R(11) des Übergangs $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=0)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

A : experimentelles Spektrum ; Meßbedingungen wie für Abb.5.2.4a

B : Simulation der Linienform mit zwei Gauß-Funktionen

Tab. 5.4.2 Doppler-Linienbreiten (in cm^{-1}) der Signale in 0.65 Pa HN_3

Photolyse- laser	Zustand	Zeitintervall zwischen den Lasern :						E_{trans} ber. / cm^{-1}
		1 μs	3 μs	5 μs	7 μs	9 μs	0 μs	
ArF	NH(a, v=0)		0.78	0.57	0.45	0.37	1.10	26150
ArF	NH(a, v=1)		0.69	0.54	0.43	0.36	0.94	23700
KrF	NH(a, v=0)	0.65	0.53	0.45		0.32	0.70	10600
KrF	NH(a, v=1)	0.58	0.50	0.41		0.28	0.65	11300
ArF	NH(b, v=0)		0.51	0.42	0.33	0.27	0.69	19800

5.5 Bestimmung der Quantenausbeuten

5.5.1 Absorptionskoeffizient von HN_3 bei 193 nm

Für die Bestimmung von Quantenausbeuten ist es von entscheidender Bedeutung, die Anzahl der absorbierten Photonen zu kennen. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel eine Beziehung abgeleitet werden, die es ermöglicht, Absorptionsprozesse in Laser-Anwendungen zu beschreiben, für die das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht angewendet werden kann.

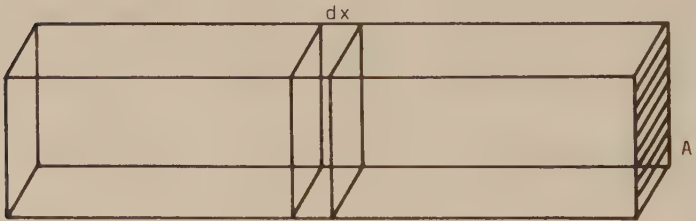


Abb.5.5.1 Laserstrahlprofil mit Volumenelement $A \cdot dx$

Zur Vereinfachung wird angenommen, daß sich der Photonenfluß des Lasers zeitlich wie ein Rechteckimpuls verhält und daß der Photonenfluß an jeder Stelle des Laserprofils gleich ist. Abb.5.5.1 zeigt einen Teil des Laserstrahlprofils, in dem die Absorptionsprozesse stattfinden. In dem Absorptionsschritt soll das absorbierende Molekül in einen angeregten Zustand übergehen, der kein weiteres Laserphoton mehr absorbieren kann. Betrachtet man nun ein kleines Volumenelement $A \cdot dx$, so ist die Abnahme der Konzentration N des absorbierenden Stoffes proportional dem Absorptionskoeffizienten σ , der Konzentration N und dem Photonenfluß des Lasers $I_L(t)/A$:

$$dN/dt = - \sigma \cdot N \cdot I_L(t) / A$$

Gl.5.5.1

Die Schichtdicke dx des Volumenelements ist infinitesimal klein, so daß sich der Photonenfluß des Lasers in diesem Volumen nicht ändert.

$$\int_{N_0}^{N_e} 1/N \, dN = - \int_0^{P_L} \sigma \cdot I_L(t) / A \, dt$$

N_0 : Anfangskonzentration
des absorbierenden
Moleküls

N_e : Endkonzentration

$$\int_0^{P_L} I_L(t) \, dt = I_L$$

P_L : Laserpulsdauer

$$\left[\ln(N) \right]_{N_0}^{N_e} = - \sigma \cdot I_L / A$$

$$\ln(N_e/N_0) = - \sigma \cdot I_L / A$$

$$N_0 - N_e = N_0 (1 - \exp(-\sigma \cdot I_L/A)) = -\Delta N \quad \text{Gl.5.5.2}$$

Gleichung 5.5.2 beschreibt die Konzentrationsänderung des absorbierenden Stoffes in einem Volumenelement durch den Absorptionsvorgang. Sie wurde schon von Hofzumahaus⁴⁴ auf anderem Wege abgeleitet. Der Verlust von Laserphotonen muß gleich der Anzahl der Moleküle sein, die absorbiert haben :

$$dI_L = \Delta N \cdot A \, dx = -N_0 \cdot (1 - \exp(-\sigma \cdot I_L/A)) \cdot A \, dx \quad \text{Gl.5.5.3}$$

$$\int_{I_{L,o}}^{I_{L,e}} \frac{1}{1 - \exp(-\sigma \cdot I_L/A)} dI_L = - \int_0^d N_0 \cdot A dx = -N_0 \cdot A \cdot d \quad \text{Gl.5.5.4}$$

Die Integration erfolgt von $x=0$ bis $x=d$, der Länge der durchstrahlten Zelle. Dabei hat die Photonenzahl des Laserpulses von $I_{L,o}$ auf $I_{L,e}$ abgenommen. Die Lösung für Gl.5.5.4 lautet²²:

$$\left[\frac{A}{\sigma} \ln \left(\frac{1 - \exp(-\sigma \cdot I_{L,e}/A)}{1 - \exp(-\sigma \cdot I_{L,o}/A)} \right) \right]_{I_{L,o}}^{I_{L,e}} = -N_0 \cdot A \cdot d \quad \text{Gl.5.5.5}$$

Durch Substitution $I_L = (A/\sigma) \ln(\exp(\sigma \cdot I_L/A))$ ergibt sich daraus

$$\ln \left[\frac{\exp(\sigma \cdot I_{L,e}/A) - 1}{\exp(\sigma \cdot I_{L,o}/A) - 1} \right] = -N_0 \cdot d \cdot \sigma \quad \text{Gl.5.5.6}$$

Für kleine $\sigma \cdot I_L/A$ geht Gl.5.5.6 in das Lambert-Beer'sche Gesetz über:

$$\sigma \cdot I_L/A \rightarrow 0 \Rightarrow \ln(I_{L,e}/I_{L,o}) = -N_0 \cdot d \cdot \sigma$$

Durch Umformung von Gl.5.5.6 läßt sich die gesuchte Beziehung erhalten:

$$I_{L,e} = - \frac{A}{\sigma} \ln \{ (\exp(\sigma \cdot I_{L,o}/A) - 1) \cdot \exp(-N_0 d \sigma) + 1 \} \quad \text{Gl.5.5.7}$$

Gleichung 5.5.7 beschreibt den Photonenfluß des Lasers an jedem Punkt innerhalb der Zelle. Sie kann aber auch zur Messung des Absorptionskoeff-

fizienten herangezogen werden.

Für die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wurde der Photonenfluß des Lasers hinter der Meßzelle bei ausgepumpter Zelle (Bestimmung von $I_{L,0}$) und bei einer Reihe von HN_3 -Drücken gemessen. Bei einem maximalen HN_3 -Druck von 75 Pa wurde die Laserintensität dabei auf etwa die Hälfte abgeschwächt. Bei einem Laserstrahlquerschnitt von 2.8 cm^2 und einem Zelldurchmesser von 10.5 cm konnten die erhaltenen Meßwerte mit einem numerischen Anpassungsverfahren (SIMPLEX-Methode^{46,49}) an Gl.5.5.7 angepaßt werden. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5.5.1 zusammen mit einer Kontrollmessung für Ammoniak und Literaturdaten dargestellt :

Tab.5.5.1 Absorptionskoeffizienten von HN_3 und NH_3 für
ArF-Laserlicht ($193.3 \pm 0.3 \text{ nm}$)

Gas	$\sigma(193.3 \text{ nm})$	Ref.
HN_3	$2.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	diese Arbeit
	$2.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	Okabe ¹⁰ (1968)
NH_3	$1.25 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$	diese Arbeit
	$1.25 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$	Suto und Lee ⁵⁰ (1983)

Der Absorptionskoeffizient von HN_3 für 248 nm (KrF-Laser) kann nach dieser Methode nicht bestimmt werden, da die hierfür nötigen HN_3 -Drücke (etwa 10 kPa) aus Sicherheitsgründen nicht eingestellt werden können. Von McDonald et al.⁵¹ wird dieser Wert mit $\sigma(248 \text{ nm}) = 6.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ angegeben.

Mit dem hier bestimmten Absorptionskoeffizienten für 193 nm und Gl.5.5.2 kann errechnet werden, daß bei einem Photonenfluß von etwa 5.2×10^{16} Photonen/ cm^2 (entspricht der maximalen Energie des ArF-Excimerlasers von etwa 150 mJ / 2.8 cm^2) 15% der HN_3 -Moleküle absorbieren. Bei einem typischen HN_3 -Druck von 1 Pa wird die Energie des Lasers beim Durchgang durch die Zelle nur auf etwa 99% abgeschwächt.

5.5.2 Absolutmessung der Quantenausbeute für NH(c)

Die Messung von absoluten Quantenausbeuten gehört zu den am schwierigsten durchzuführenden Experimenten. In dieser Arbeit wurde versucht, aus der Intensität des empfangenen Fluoreszenzsignals und dem berechneten Absorptionsverhalten der HN_3 -Moleküle auf die Quantenausbeute rückzuschließen.

Die Quantenausbeute für $\text{NH}(\text{c}, \nu=0)$ wird dazu wie folgt definiert :

$$\phi(\text{HN}_3, 193 \text{ nm}, \text{NH}(\text{c}, \nu=0)) = \phi_{\text{c}, \nu=0} = \frac{N(\text{NH}(\text{c}, \nu=0))}{N^*(\text{HN}_3)} \quad \text{Gl.5.5.8}$$

$N(\text{NH}(\text{c}))$: Anzahl der im Photolyseprozeß gebildeten $\text{NH}(\text{c})$ -Moleküle

$N^*(\text{HN}_3)$: Anzahl der photolysierten HN_3 -Moleküle

Die Messung wurde mit dem Transientenrekorder durchgeführt. Die bei der Messung empfangene Fluoreszenzintensität wurde im angeschlossenen Rechner integriert und mit Hilfe des in Vorexperimenten ermittelten Signals eines Photons in die Zahl der detektierten Fluoreszenzphotonen umgerechnet. Die eingestellten Meßparameter sind im folgenden aufgeführt:

Monochromatorstellung	: 325.8 nm	Anzahl der pro Laserschuß
Eintrittspalt	: 1 mm	detektierten Photonen : 268
Austrittspalt	: 0.19 mm	
Spalthöhe	: 1 cm	
Laserenergie	: 28 mJ	gemessene Lebensdauer : 458 ns
Strahlquerschnitt	: 2.8 cm ²	
HN_3 - Druck	: 0.13 Pa	

Aus dem Öffnungswinkel des Monochromators (Apertur f/8.7), dem Strahlquerschnitt und dem Abstand des Eintrittspaltes von der Mitte des Laserstrahls (11 cm) kann das Beobachtungsvolumen mit $V_B = 3.7 \text{ cm}^3$ angegeben werden. Mit Hilfe von Gl.5.5.2 und den oben angegebenen Meßparametern läßt sich daraus die Anzahl der photolysierten HN_3 -Moleküle berechnen :

$$N^*(\text{HN}_3) = 3.14 \times 10^{12}$$

Die detektierte Photonenzahl muß nun noch durch Analyse sämtlicher Verlustprozesse auf die Gesamtzahl der aus dem Beobachtungsvolumen emittierten Fluoreszenzphotonen hochgerechnet werden.

$$N(NH(c,v=0)) = F_P \cdot F_M \cdot F_S \cdot F_G \cdot S \quad \text{Gl.5.5.9}$$

F_P : Strahlungsverluste wie Prädissoziation, Löschen und Abstrahlung an anderen Wellenlängen

F_M : Verluste an der Monochromator/Photomultiplierekombination

F_S : Korrektur für den betrachteten Anteil an der Gesamtemission

F_G : Geometriefaktor

S : detektierte Photonenzahl

Bei dem benutzten niedrigen HN_3 -Druck können Löschprozesse ausgeschlossen werden. Deshalb treten nur Strahlungsverluste in Form von Prädissoziation und Abstrahlung an anderen Wellenlängen auf. Diese Strahlungsverluste lassen sich nach Gl.5.5.10 korrigieren :

$$F_P = \frac{1}{F_{\text{gate}}} \cdot \frac{A(c,v=0-a,v=0) + A(c,v=0-a,v=1) + A(c-b)}{A(c,v=0-a,v=0)} \quad \text{Gl.5.5.10}$$

F_{gate} : Korrektur für den vom Nachweissystem empfangenen Anteil an der Gesamtfluoreszenz (siehe Gl.5.3.6)

Mit Hilfe der Daten aus Tab.5.3.2 und Tab.9.1.1 ergibt sich : $F_P=1.72$

In Vorexperimenten wurde festgestellt (siehe Kap.2), daß von den durch den Eintrittspalt des Monochromators eintretenden Photonen 4.2% von der Nachweiselektronik angezeigt werden. Zusätzlich ist noch zu beachten, daß durch den schmalere Austrittspalt nur ein Anteil von 0.19mm/1mm der ankommenden Photonen durchtreten können. Diese Spaltkombination von 1 mm Eintritts- und 0.19 mm Austrittsspalt wurde gewählt, um bei der erwünschten geringen Auflösung (durch den Eintrittsspalt bestimmt) die

Intensität der detektierten Fluoreszenz auf ein verträgliches Maß abzuschwächen (durch den kleinen Austrittsspalt). Es folgt : $F_M = 125$.

Bei dem eingestellten Eintritts- und Austrittsspalt kann die Spaltfunktion als rechteckig (richtiger trapezförmig) angenommen werden. Somit werden alle Linien der Emission $NH(c,v=0 \rightarrow a,v=0)$ empfangen, die im Wellenlängenintervall von 325.05 nm bis 326.55 nm liegen. Anhand von Simulationen wurde festgestellt, daß dies etwa 48% der Gesamtintensität der Emission sind : $F_S = 2.08$

Für die Berechnung des Geometriefaktors wird angenommen, daß die Fluoreszenzstrahlung isotrop in alle Raumrichtungen abgestrahlt wird. Dann wird F_G zum Verhältnis der Kugeloberfläche mit dem Radius des Abstandes Beobachtungsvolumen-Monochromatorspalt (11 cm) zur Fläche des Eintrittspaltes (1mm x 1cm) :

$$F_G = (4 \pi 11^2 \text{ cm}^2) / (0.1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}) = 15200$$

Durch Einsetzen dieser Faktoren in Gl.5.5.9 ergibt sich $N(NH(c,v=0))$:

$$N(NH(c,v=0)) = 6.79 \times 10^6 \cdot S = 1.82 \times 10^9$$

Dieser Wert gibt die Anzahl der im Beobachtungsvolumen gebildeten $NH(c,v=0)$ -Moleküle an. Für die Quantenausbeute folgt dann nach Gl.5.5.8:

$$\Phi_{c,v=0} = (1.82 \times 10^9) / (3.14 \times 10^{12}) = 5.8 \times 10^{-4}$$

Berücksichtigt man nun noch die in Kap.5.3.3 abgeschätzte Vibrationsanregung von 5%, so ergibt sich für die Quantenausbeute von $NH(c)$:

$$\Phi(HN_3, 193 \text{ nm}, NH(c)) = 0.00061$$

5.5.3 Bestimmung der Quantenausbeute von NH(A)

Die Quantenausbeute von NH(A) wurde durch Vergleich der Intensitäten der Emissionen $\text{NH}(c, v=0 \rightarrow a, v=0)$ und $\text{NH}(A, v \rightarrow X, v)$ festgelegt. Für diese Messung wurde ein Emissionsspektrum im Bereich 320 nm bis 350 nm aufgenommen und daraus durch Vergleich mit den entsprechenden Simulationen (siehe Kap.3.3 und Abb.6.4.1) das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionen mit $I_A/I_{c,v=0}=1/2.5$ bestimmt. Die Interpretation dieses Ergebnisses kann nach Gl.5.3.6 und 5.5.8 erfolgen :

$$\frac{I_A}{I_{c,v=0}} = \frac{F_{\text{gate}}(A-X)}{F_{\text{gate}}(c-a)} \cdot \frac{\phi_A}{\phi_{c,v=0}}$$

Die nötigen Übergangsmomente für $\text{NH}(c-a)$ wurden Tab.9.1.1 entnommen. Zur Berechnung des Übergangsmomentes für $\text{NH}(A-X)$ wurde die von Browarzik⁴⁷ bestimmte $\text{NH}(A)$ -Strahlungslebensdauer von 423 ns benutzt. Unter Berücksichtigung der eingestellten Boxcar-Parameter ($t_a=50$ ns , $t_e=1050$ ns) ergibt sich :

$$\phi_A = 0.25 \cdot \phi_{c,v=0}$$

$$\phi(\text{HN}_3, 193\text{nm}, \text{NH}(A)) = 0.00015$$

Eine quantitative Analyse der sehr schwachen $\text{NH}(A-X)$ -Emission, die bei Benutzung eines KrF-Photolyselasers beobachtet werden konnte, wurde nicht vorgenommen. Durch Vergleich der LIF-Intensitäten für $\text{NH}(a)$, die für den ArF- und den KrF-Photolyselaser in etwa gleich sind, in Verbindung mit dem sehr großen Unterschied in den $\text{NH}(A-X)$ -Emissionsintensitäten für diese Photolyselaser kann jedoch abgeschätzt werden, daß die Quantenausbeute von $\text{NH}(A)$ für die Photolyse von HN_3 mit dem KrF-Laser um Größenordnungen kleiner sein muß als diejenige mit dem ArF-Laser.

5.5.4 Bestimmung der Quantenausbeute von $\text{NH}(b)$

Die Quantenausbeute von $\text{NH}(b)$ wurde durch direkten Vergleich der Signalintensitäten der Übergänge $\text{NH}(c \rightarrow b)$ und $\text{NH}(b \rightarrow X)$ bestimmt. Als Grundlage diente das in Abb.5.5.2 dargestellte Spektrum, das beide Emissionen enthält. Durch Integration der Signale der beiden Übergänge wurde ein Intensitätsverhältnis von 160 zu 1 erhalten. Beachtet man nun, daß das Signal für $\text{NH}(b \rightarrow X)$ nur aus dem Q-Zweig der Emission stammt, die der Hälfte der Gesamtemission entspricht, so ergibt sich :

$$I(\text{NH}(c \rightarrow b)) / I(\text{NH}(b \rightarrow X)) = 80 / 1$$

Die Messung wurde unter den folgenden Bedingungen durchgeführt :

Meßtor des Boxcars : 50 - 550 ns

HN_3 - Druck : 4.25 Pa

Laserenergie : 60 mJ

Strahlquerschnitt : 2.8 cm^2

Die relativen Quantenausbeuten lassen sich nun aus Gl.5.5.8 und Gl.5.5.9 erhalten :

$$\frac{\Phi_b}{\Phi_c} = \frac{N(\text{NH}(b))}{N(\text{NH}(c))} = \frac{F_p(\text{NH}(b)) I(\text{NH}(b \rightarrow X))}{F_p(\text{NH}(c)) I(\text{NH}(c \rightarrow b))} \quad \text{Gl.5.5.11}$$

Aus Gl.5.5.10 ergeben sich die Strahlungsverluste für $\text{NH}(c)$:

$$F_p(\text{NH}(c)) = \frac{1}{F_{\text{gate}}} \cdot \frac{A(c, v=0-a, v=0) + A(c, v=0-a, v=1) + A(c-b)}{A(c-b)} \quad \text{Gl.5.5.12}$$

Mit den Daten aus Tab.5.3.2 und Tab.9.1.1 und der Löschgeschwindigkeitskonstanten⁴⁶ für $\text{NH}(c)$ wird $F_p(\text{NH}(c)) = 96$ berechnet.

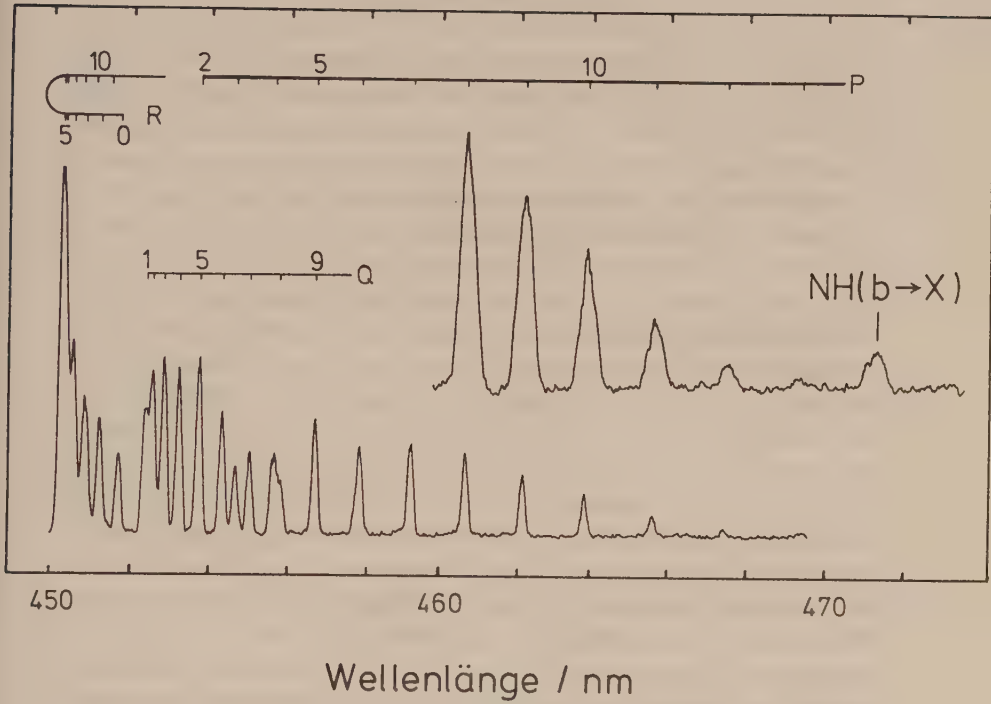


Abb.5.5.2 Spektrum der Emissionen $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \rightarrow b^1\Sigma^+, v=0)$ und $\text{NH}(b^1\Sigma^+, v=0 \rightarrow X^3\Sigma^-, v=0)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

$P(\text{HN}_3) = 4.25 \text{ Pa}$; Photolyselaserenergie : 60 mJ

Meßtorbreite : 500 ns ; spektrale Auflösung : 0.15 nm

Die spektrale Auflösung im vergrößerten Teil des Spektrums beträgt 0.38 nm.

Für die Bestimmung von $F_P(\text{NH}(b))$ kann Gl.5.5.12 umgeformt werden :

$$F_P(\text{NH}(b)) = \frac{\tau_{\text{rad}}}{\tau \cdot [\exp(-t_g/\tau) - \exp(-t_e/\tau)]} \quad \text{Gl.5.5.13}$$

Die Lebensdauer τ der $\text{NH}(b)$ -Moleküle kann aus den LIF-Experimenten erhalten werden. Bei der Bestimmung der Linienbreiten (Kap.5.4.2) wurde für 0.65 Pa HN_3 $\tau(\text{NH}(b)) = 3.75 \mu\text{s}$ gemessen. Diese Lebensdauer scheint vornehmlich durch die Translationsbewegung der Moleküle aus dem Beobachtungsvolumen heraus und nicht durch Löschprozesse bestimmt zu sein. Korrigiert man für den höheren Anteil des Löschs bei einem HN_3 -Druck von 4.25 Pa (Löschkonstante⁴⁶ $k_Q(\text{NH}(b), \text{HN}_3) = 7.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), so ergibt sich $\tau(\text{NH}(b)) = 3.1 \mu\text{s}$. Die genaue Größe dieser Lebensdauer ist in diesem Bereich nicht besonders kritisch, da sie im Nenner von Gl.5.5.13 mehrmals eingeht und sich geringfügige Veränderungen fast kompensieren. Setzt man in Gl.5.5.13 zum Beispiel $3.1 \mu\text{s}$ und $3.75 \mu\text{s}$ ein, so unterscheiden sich die resultierenden Ergebnisse für $F_P(\text{NH}(b))$ nur um 2%.

Von entscheidender Bedeutung ist jedoch die Strahlungslebensdauer des metastabilen Zustandes $\text{NH}(b)$. In der Literatur sind mehrere experimentell bestimmte Strahlungslebensdauern veröffentlicht, von denen hier nur die längste erwähnt werden soll : $\tau_{\text{rad}}(\text{NH}(b)) = 53 \text{ ms}$ ¹⁷

Da diese Strahlungslebensdauer jedoch in einem experimentell nur schwer zugänglichen Bereich liegt, sollte in diesem Fall die theoretisch berechnete Strahlungslebensdauer von $\tau_{\text{rad}}(\text{NH}(b)) = 97 \text{ ms}$ ⁵² benutzt werden. Damit ergibt sich $F_P(\text{NH}(b)) = 214000$ und nach Gl.5.5.11 :

$$\phi_b = 28 \cdot \phi_{c,v=0}$$

$$\phi(\text{HN}_3, 193\text{nm}, \text{NH}(b)) = 0.017$$

5.5.5 Bestimmung der Quantenausbeute für NH(a)

Für die Bestimmung der Quantenausbeute von NH(a) diene das gleiche Verfahren wie für die Bestimmung der Vibrationsanregung. Es wurde hier die LIF-Intensität einer Linie des Übergangs $\text{NH}(c, v=0 \leftarrow a, v=0)$ und $\text{NH}(c, v=0 \leftarrow b, v=0)$ gemessen und das Intensitätsverhältnis gemäß Gl.5.5.14 interpretiert. Diese Beziehung kann durch Verknüpfung der Gleichungen 5.5.8 und 5.3.4 erhalten werden.

$$\frac{I_{a, v=0}}{I_{b, v=0}} = \frac{B_1(c-a)}{B_1(c-b)} \cdot \frac{\rho(c-a)}{\rho(c-b)} \cdot \frac{F_{\text{rot}}(c-a)}{F_{\text{rot}}(c-b)} \cdot \frac{F_{\text{gate}}(c-a)}{F_{\text{gate}}(c-b)} \cdot \frac{\phi_{a, v=0}}{\phi_b} \quad \text{Gl.5.5.14}$$

Die Berechnung der einzelnen Faktoren ist in Kap.5.3.1 schon beschrieben worden. Diese Faktoren sind zusammen mit den Meßwerten in Tab.5.5.1 zusammengefaßt.

Tab. 5.5.1 Bestimmung der Quantenausbeute für NH(a)

Zustand	Linie	E_L / mJ	Wellen- länge / nm	F_{rot}	F_{gate}	B_1 / $\text{m}^3 \text{J}^{-1} \text{s}^{-2}$	I
NH(a, v=0)	P(15)	1	335.743	0.017	0.23	8.7×10^{17}	618
NH(b, v=0)	Q(6)	19	454.224	0.053	0.33	1.4×10^{17}	567

Für die Berechnung der Strahlungsfelder der Farbstofflaser aus den Laserenergien sind noch die Bandbreiten der Laserlinien von 0.45 cm^{-1} und 0.37 cm^{-1} zu berücksichtigen. Damit ergibt sich :

$$\phi_{a, v=0} = 18 \cdot \phi_{b, v=0} = 0.31$$

Unter Berücksichtigung der Vibrationsanregung von NH(a) folgt :

$$\phi(\text{HN}_3, 193\text{nm}, \text{NH(a)}) = 0.40$$

Diese Ausbeute von 0.40 erscheint recht niedrig, da vermutet werden kann, daß NH(a) als Hauptprodukt der Photolyse mit einer Quantenausbeute nahe 1 gebildet werden sollte. Für den zweiten möglichen Dissoziationskanal $\text{HN}_3 + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{N}_3$ wird von Konar et al.⁵³ eine Ausbeute bei 213.9 nm von 3% - 5% angegeben. Da die obige Bestimmung der Quantenausbeute von NH(a) auf sehr indirektem Wege über die Verknüpfung höchst unterschiedlicher Signale erfolgte, ist eine Erklärung dieser Diskrepanz nicht sinnvoll. Die Messungen zeigen nur, daß die angegebenen Quantenausbeuten für NH(a) , NH(b) , NH(c) , NH(A) und NH(X) in einem sinnvollen Zusammenhang stehen.

Es wurde deshalb nach einem anderen Weg der Bestimmung der Quantenausbeute von NH(a) gesucht. Von McDonald et al.^{14,54} wird für die Photolyse von HN_3 bei 266 nm für $\text{NH(a}, v=0)$ eine Quantenausbeute von 1 angegeben. Bestimmt wurde sie, indem nach allen anderen möglichen Photolyseprodukten gesucht wurde. Da aber nur $\text{NH(a}, v=0)$ gefunden werden konnte, schlossen die Autoren auf eine Ausbeute von 1 für diesen Zustand. Eine ähnliche Aussage wurde von dieser Autorengruppe¹⁵ für die Photolyse mit einem KrF-Excimerlaser getroffen. Es konnte aber von Kenner et al.³⁵ gezeigt werden, daß NH(a) in dieser Photolyse stark schwingungsangeregt erzeugt wird. Aufgrund der dort bestimmten Vibrationsanregung von $\text{N(NH(a}, v=1)) / \text{N(NH(a}, v=0))} = 0.95 \pm 0.30$ muß also $\phi(\text{HN}_3, 248\text{nm}, \text{NH(a}, v=0))$ mit ≤ 0.51 angegeben werden.

Der Vergleich der Quantenausbeuten für $\text{NH(a}, v=0)$ in der ArF- und der KrF-Laserphotolyse bietet große experimentelle Vorteile. Da in beiden Systemen der gleiche Zustand beobachtet wird, wird die Analyse der Daten nur von der unterschiedlichen Rotationstemperatur und dem Absorptionskoeffizienten beeinflusst. Deshalb wurde die LIF-Intensität der Linie Q(2) des Übergangs $\text{NH(c}, v=0 \leftarrow \text{a}, v=0)$ für beide Photolyselaser bestimmt und gemäß Gl.5.5.15 analysiert (siehe Gl.5.5.2, 5.5.8 und 5.5.14).

$$\frac{I_{193}}{I_{248}} = \frac{F_{\text{rot}}(3150\text{K})}{F_{\text{rot}}(1180\text{K})} \cdot \frac{N^*(\text{HN}_3, 193\text{nm})}{N^*(\text{HN}_3, 248\text{nm})} \cdot \frac{\phi(\text{HN}_3, 193\text{nm}, \text{NH(a}, v=0))}{\phi(\text{HN}_3, 248\text{nm}, \text{NH(a}, v=0))} \quad \text{Gl.5.5.15}$$

Tab.5.5.2 Vergleich der Quantenausbeuten bei 193nm und 248nm

Laser		F_{rot}	$\sigma /$ cm^2	$E_1 /$ mJ cm^{-2}	$\frac{N^*(\text{HN}_3)^a}{N(\text{HN}_3)}$	I
ArF	193nm	0.012	2.8×10^{-18}	17	0.0452	170
KrF	248nm	0.032	6.9×10^{-20}	74	0.00635	117

a : der Bruchteil der photolysierten HN_3 -Moleküle wurde nach Gl.5.5.2 berechnet

Daraus ergibt sich :

$$\Phi(\text{HN}_3, 193\text{nm}, \text{NH}(a, v=0)) = 0.52 \cdot \Phi(\text{HN}_3, 248\text{nm}, \text{NH}(a, v=0))$$

und unter Berücksichtigung der beiden Vibrationsanregungen :

$$\Phi(\text{HN}_3, 193\text{nm}, \text{NH}(a)) = 0.34$$

Dieser Wert stimmt erstaunlich gut mit der oben bestimmten Ausbeute von 0.40 überein. Beide Meßmethoden sind relativ unabhängig voneinander und hängen in ihrer Analyse von unterschiedlichen Parametern wie Absorptionskoeffizienten oder Einsteinkoeffizienten ab. Da beide Verfahren aber das gleiche Ergebnis liefern, muß für die Photolyse von HN_3 bei 193nm für NH eine Quantenausbeute von etwa 0.4 angegeben werden. Es ist also zu vermuten, daß in diesem System der zu $\text{H}(^2\text{S})$ -Atomen führende Dissoziationskanal eine große Rolle spielt.

5.5.6 Bestimmung der Quantenausbeute für NH(X)

Zur Untersuchung des Grundzustandes NH(X) wurde mittels der LIF-Technik der Bereich um 336 nm abgesucht. Wie in Abb.5.5.3 zu sehen ist, konnte dabei neben der Doppellinie P(15) des Übergangs NH(c,v=0 ← a,v=0) ein schwaches Signal des Systems NH(A,v=0 ← X,v=0) erhalten werden. Beide Signale wurden gemäß Gl.5.5.14 analysiert. Das nur vom Q-Zweig des Übergangs NH(A-X) stammende Signal ist zu klein, um eine Rotationsanalyse durchzuführen. Trotzdem kann F_{rot} bestimmt werden, da die Analyse der Hönl-London-Faktoren zeigt, daß die Hälfte des Gesamtüberganges im Q-Zweig erfolgt.

Tab.5.5.3 Bestimmung der Quantenausbeute für NH(X)

Zustand	Linie	E_L / mJ	Wellen- länge / nm	F_{rot}	F_{gate}	B_1 / $m^3 J^{-1} s^{-2}$	I
NH(a,v=0)	P(15)	1	335.743	0.017	0.23	8.7×10^{17}	48
NH(X,v=0)	Q	1	336	0.5	0.69	2.7×10^{18}	25

Für die Berechnung von $F_{\text{gate}}(A-X)$ und $B_1(A-X)$ wurde die von Browarzik⁴⁷ bestimmte Strahlungslebensdauer von NH(A) von 423 ns herangezogen.

Aus diesen Werten folgt : $\Phi_X = 0.0019 \Phi_a$

Wird nun Φ_a mit eins angenommen, so erhält man für Φ_X eine obere Grenze:

$$\Phi(\text{HN}_3, 193\text{nm}, \text{NH(X)}) \leq 0.0019$$

Zusätzlich wurde versucht, NH(X) in der Photolyse von HN₃ mit einem KrF-Photolyselaser zu finden. Es konnte jedoch nur die Linie P(15) des Systems NH(c,v=0 ← a,v=0) entdeckt werden. An der Wellenlängenposition des Übergangs NH(A,v=0 ← X,v=0) konnte kein vom Untergrund zu unterscheidendes Signal beobachtet werden.

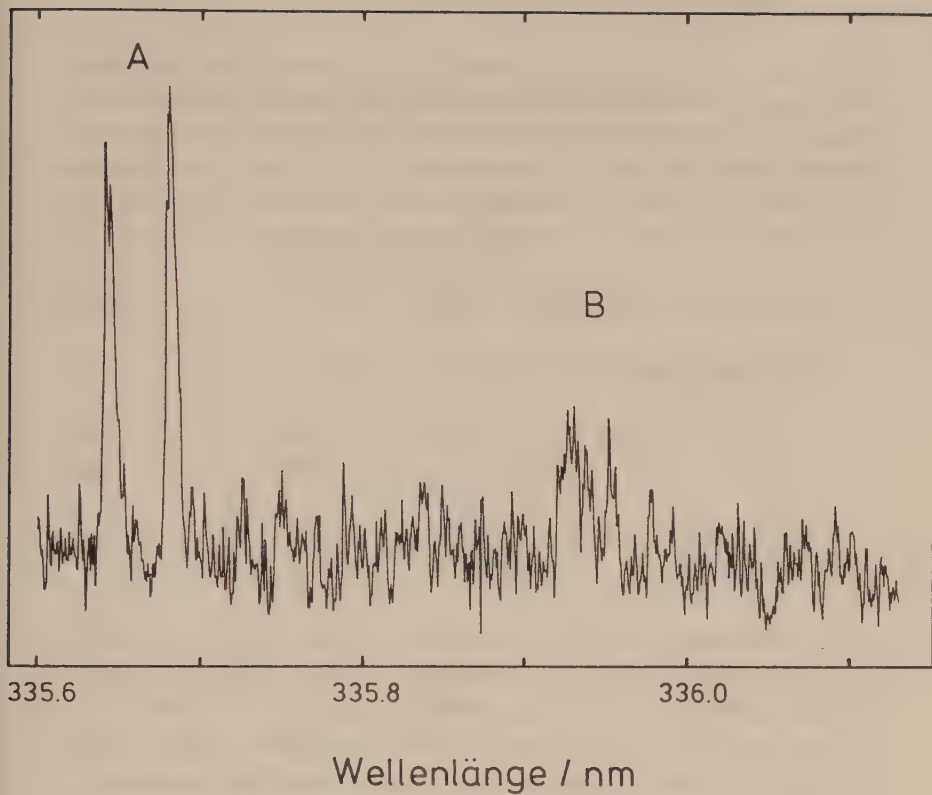


Abb.5.5.3 LIF-Spektrum der Übergänge $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=0)$ und $\text{NH}(A^3\Pi, v=0 \leftarrow X^3\Sigma^-, v=0)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

A : Linie P(15) des Übergangs $\text{NH}(c, v=0 \leftarrow a, v=0)$

B : Q-Zweig des Übergangs $\text{NH}(A, v=0 \leftarrow X, v=0)$

$P(\text{HN}_3) = 0.65 \text{ Pa}$; Meßtorbreite : 500 ns

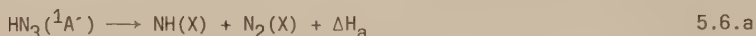
Intervall zwischen Photolyse- und Farbstofflaser : 3 μs

Photolyselaserenergie : 75 mJ ; Farbstofflaserenergie : 1 mJ

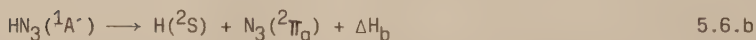
5.6 Diskussion

5.6.1 Energetische Verhältnisse

Um aus den in diesem Kapitel behandelten Informationen über Rotations-, Vibrations- und Translationsanregungen Rückschlüsse auf die Dynamik des Dissoziationsprozesses treffen zu können, muß zuerst die Frage geklärt werden, wieviel von der durch die Absorption eines Photons zur Verfügung gestellten Energie für die Erzeugung der Photofragmente verbraucht wird. Ausgangspunkt hierfür sind thermodynamische Überlegungen :



$$\Delta H_{\text{a}} = \Delta H_{\text{f,OK}}^0(\text{NH}) + \Delta H_{\text{f,OK}}^0(\text{N}_2) - \Delta H_{\text{f,OK}}^0(\text{HN}_3)$$



$$\Delta H_{\text{b}} = \Delta H_{\text{f,OK}}^0(\text{H}) + \Delta H_{\text{f,OK}}^0(\text{N}_3) - \Delta H_{\text{f,OK}}^0(\text{HN}_3)$$

Die hierfür nötigen Daten sind in Tab.5.6.1 zusammengetragen worden. Es zeigt sich, daß die ΔH_{f}^0 -Werte für HN_3 und H recht genau bekannt sind, während für NH und N_3 große Abweichungen bestehen.

Insbesondere über den $\Delta H_{\text{f,OK}}^0$ -Wert für NH besteht in der Literatur trotz einer Vielzahl von Messungen und Berechnungen keine Übereinstimmung. Die vorhandenen Daten wurden von Piper⁵⁵ und Hofzumahaus⁴⁴ diskutiert und führten zu den folgenden Empfehlungen :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{f,OK}}^0(\text{NH}) &= 352 \pm 10 \text{ kJ/mol} && \text{Piper}^{55} \\ &= 355 \pm 12 \text{ kJ/mol} && \text{Hofzumahaus}^{44} \end{aligned}$$

Da der von Hofzumahaus empfohlene Wert mit neueren Messungen von Gibson et al.⁹⁹ sehr gut übereinstimmt, wurde er in dieser Arbeit benutzt. Für HN_3 ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem von Okabe¹⁰ angegebenen und von Melius⁵⁷ berechneten Wert für 298K zu bemerken. Die Rechnungen von Melius, insbesondere für N_3 , wurden hier bevorzugt, da

diese Substanzen experimentell schwer zu handhaben sind. Wegen der großen Diskrepanz zu dem in den JANAF-Tabellen angegebenen Wert für N_3 wurde hier die Fehlergrenze entsprechend aufgeweitet.

Tab.5.6.1 thermodynamische Daten für HN_3 , N_3 , NH , H
; alle Werte sind in cm^{-1} umgerechnet worden

ΔH_f^0	HN_3	N_3	NH	H	Ref.
298K	25080 ± 81	40330 ± 1610	28230 ± 810	18230	Okabe ¹⁰
OK			29790 ± 140	18058 ± 0.35	Gibson et al. ⁹⁹
OK		34870 ± 1800	31500 ± 1420	18059 ± 0.33	JANAF ⁵⁸
298K		34630 ± 1800			
OK			≤ 30670 29670 ± 1000		Hofzumahaus ⁴⁴ (empfohlen ⁴⁴)
OK			29420 ± 340		Piper ⁵⁵
OK	25670	38670	30385		Melius ⁵⁷
298K	25140	38390	30385		
OK	25670 ± 100	38670 ± 4000	29670 ± 1000	18059 ± 0.33	in dieser Arbeit verwendet

Aus diesen Werten ergeben sich mit $\Delta H_f^0(N_2)=0$ die zum Brechen der $HN-NN$ - und $H-NNN$ -Bindungen notwendigen Energien :

$$\begin{aligned} \Delta H_a &= 4000 \pm 1100 \text{ cm}^{-1} = 47.9 \pm 13 \text{ kJ/mol} & (\text{HN-NN - Bindung}) \\ \Delta H_D &= 31060 \pm 4100 \text{ cm}^{-1} = 372 \pm 50 \text{ kJ/mol} & (\text{H-NNN - Bindung}) \end{aligned}$$

Theoretische Berechnungen der HN-NN-Bindungsenergie stimmen hiermit recht gut überein :

$$D_e(\text{HN-NN, berechnet}) = 3550 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Breulet und Lievin}^{59}$$

$$4030 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Lievin et al.}^{60}$$

Die HN-NN - Bindung gehört damit zu den schwächsten bekannten chemischen Bindungen. Daraus folgt, daß ein großer Teil der durch die Absorption eines Laserphotons zugeführten Energie zur elektronischen Anregung der Photofragmente zur Verfügung steht. Die in Tab.5.6.2 zusammengestellten elektronischen Anregungsenergien wurden deshalb dazu benutzt, mögliche Photodissoziationsprozesse nach ihrem Energiebedarf zu klassifizieren.

Tab.5.6.2 verwendete elektronische Anregungs- und Dissoziationsenergien

Molekül	E / cm^{-1}	E / kJ mol^{-1}	Ref.
NH($X^3\Sigma^-$)	0	0	
N ₂ ($X^1\Sigma_g^+$)	0	0	
NH($A^3\Pi$)	29777	356.3	41
NH($a^1\Delta$)	12589	150.6	41
NH($b^1\Sigma^+$)	21238	254.1	41
NH($c^1\Pi$)	43345	518.7	41
N ₂ ($A^3\Sigma_u^+$)	49757	595.4	41
D ₀ (NH)	27750 ± 1040	332.0 ± 12.4	berechnet ^a
I _p (HN ₃ ⁺ + e ⁻)	83070 ± 1600	994 ± 19	61
Photon(193.3nm)	51733 ± 80	619.0 ± 1.0	
Photon(248nm)	40322	482.5	

a : der Wert für D₀(NH) wurde aus den oben angegebenen Werten für $\Delta H_F^0(\text{H})$, $\Delta H_F^0(\text{NH})$ und $\Delta H_F^0(\text{N})=39358 \pm 35 \text{ cm}^{-1}$ (JANAF⁵⁸) berechnet

Aus diesen Werten können die Reaktionsenthalpien ΔH_{0K}^0 möglicher Dissoziationsprozesse nach Gl.5.6.1 bestimmt werden.

$$\Delta H_{0K}^0 = \sum \Delta H_{f,0K}^0(\text{Produkt}) + \sum E(\text{Produkt}) - \Delta H_{f,0K}^0(\text{HN}_3) \quad \text{Gl.5.6.1}$$

Tab.5.6.3 einige mögliche Dissoziationskanäle bei der Photolyse von HN_3
; berechnet mit den Daten aus Tab.5.6.1 und 5.6.2

Reaktion	$\Delta H_{0K}^0 / \text{cm}^{-1}$	Grenzwellenlänge / nm
(1) $\text{HN}_3 \rightarrow \text{N}_2(\text{X}) + \text{NH}(\text{X})$	* 4000	2500
(2) $\text{N}_2(\text{X}) + \text{NH}(\text{a})$	16590	603
(3) $\text{N}_2(\text{X}) + \text{NH}(\text{b})$	25238	396
(4) $\text{N}_2(\text{X}) + \text{NH}(\text{A})$	* 33777	296
(5) $\text{N}_2(\text{X}) + \text{NH}(\text{c})$	47345	211
(6) $\text{N}_2(\text{A}) + \text{NH}(\text{X})$	53757	186
(7) $\text{N}_3 + \text{H}(^2\text{S})$	31060	322
(8) $\text{HN}_3^+ + \text{e}^-$	83070	120
(9) $\text{N}_2(\text{X}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{H}(^2\text{S})$	* 31750	315

* ausgehend von $\text{HN}_3(^1\text{A}')$ sind die Reaktionen 1, 4 und 9 spinverboten

Mit einem ArF-Eximerlaser (Wellenlänge 193nm) sind also die Reaktionen 1, 2, 3, 4, 5, 7 und 9 energetisch möglich. Es ist bemerkenswert, daß alle energetisch möglichen NH-Zustände (auch die spinverbotenen) in der ArF-Laserphotolyse von HN_3 tatsächlich beobachtet werden können. Zur Veranschaulichung sind die in dieser Arbeit gefundenen NH-Zustände in einem Energiediagramm (Abb.5.6.1) zusammen mit dem Energieinhalt eines ArF- und KrF-Laserphotons aufgetragen.

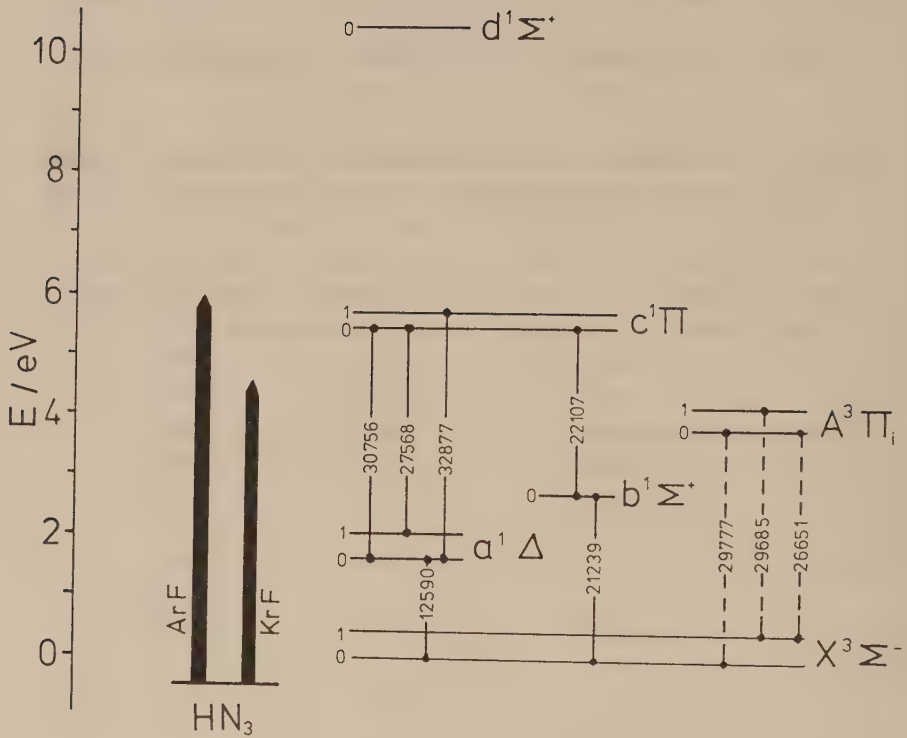


Abb.5.6.1 Energiediagramm der in der Photolyse von HN_3 entstehenden NH-Zustände

Als Nullpunkt der Energie ist $E(\text{NH}(X) + \text{N}_2(X))$ gewählt. Bei den eingezeichneten Übergängen handelt es sich um die in der ArF-Laserphotolyse von HN_3 beobachtbaren Emissionen. Die Vakuumwellenzahlen der Übergänge in cm^{-1} und die Energieinhalte eines ArF- und KrF-Laserphotons sind ebenfalls angegeben.

5.6.2 Zusammenfassung der spektroskopischen Meßergebnisse

In diesem Abschnitt werden die in Kap.5 beschriebenen Meßergebnisse tabellarisch zusammengefaßt und in Beziehung zur Überschußenergie des Photodissoziationsprozesses gesetzt. Als Überschußenergie E_{ex} wird dazu die Differenz zwischen der Energie eines Laserphotons und der Reaktionsenthalpie (einschließlich Vibrationsenergie) definiert :

$$E_{ex} = E(\text{Laserphoton}) - \Delta H_{0K}^0 - (G(v) - G(v=0)) \quad \text{Gl.5.6.2}$$

Für Tab.5.6.6 wurden die gemessenen Rotationstemperaturen und Vibrationsverteilungen gemäß Gl.5.6.3 in Rotations- und Vibrationsenergien umgerechnet.

$$E_{rot} = k T_{rot} \quad \text{Gl.5.6.3}$$

$$E_{vib} = \sum_v (N(v)/N_{ges}) \cdot \{G(v) - G(v=0)\}$$

Tab.5.6.4 Zusammenfassung der Meßergebnisse der Photolyse von HN_3 mit einem ArF-Excimerlaser

Zustand	v	n	$T_{\text{rot}} /$ K	$\frac{N(v)}{N_{\text{ges}}}$	$E_{\text{trans}} /$ cm^{-1}	ϕ
NH($a^1\Delta$)	0	1	3150 ± 750	0.79	26200	0.40
	1	1	2450 ± 380	0.21	23700	
NH($b^1\Sigma^+$)	0	1	1510 ± 350	>0.95	19800	0.017
NH($c^1\Pi$)	0	1	810 ± 100	0.95	-	0.00061
	1	1	350 ± 100	~ 0.05	-	
NH($X^3\Sigma^-$)	-	-	-	-	-	≤ 0.0019
NH($A^3\Pi$)	0	1	3000 ± 500	0.86	-	0.00015
	1	1	~ 1000	0.14	-	

Tab.5.6.5 Zusammenfassung der Meßergebnisse der Photolyse von HN_3 mit einem KrF-Excimerlaser

Zustand	v	n	$T_{\text{rot}} /$ K	$\frac{N(v)}{N_{\text{ges}}}^{35}$	$E_{\text{trans}} /$ cm^{-1}	ϕ
NH($a^1\Delta$)	0	1	1180 ± 150	0.51	10600	(1) ^a
	1	1	1140 ± 120	0.49	11300	
NH($A^3\Pi$)	-	1	-	-	-	

a : angenommener Wert

Tab.5.6.6 Verhältnisse der Rotations-, Vibrations- und Translationsenergien von NH^* zur Überschußenergie in der ArF-Laserphotolyse von HN_3

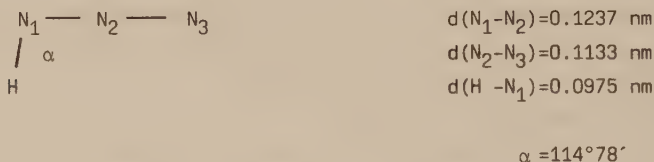
Zustand	v	$E_{\text{ex}} / \text{cm}^{-1}$	$E_{\text{rot}} / E_{\text{ex}}$	$E_{\text{vib}} / E_{\text{ex}}$	$E_{\text{trans}} / E_{\text{ex}}$
NH(a)	0	35143	0.062	0.019	0.75
	1	31955	0.053		0.74
NH(b)	0	26495	0.040	0.006	0.75
NH(c)	0	4388	0.13	0.024	-
	1	2273	0.11		-
NH(A)	0	17956	0.12	0.024	-
	1	14943	0.05		-
NH(X)	0	47733	-	-	-

Tab.5.6.7 Verhältnisse der Rotations-, Vibrations- und Translationsenergien von NH^* zur Überschußenergie in der KrF-Laserphotolyse von HN_3

Zustand	v	$E_{\text{ex}} / \text{cm}^{-1}$	$E_{\text{rot}} / E_{\text{ex}}$	$E_{\text{vib}} / E_{\text{ex}}$	$E_{\text{trans}} / E_{\text{ex}}$
NH(a)	0	23733	0.035	0.066	0.45
	1	20545	0.039		0.55
NH(A)	0	6546	-	-	-

5.6.3 Modelle für die Dissoziationsdynamik

Zur Deutung experimentell bestimmter Rotations-, Vibrations- und Translationsverteilungen werden in der Literatur zwei einfache Modelle (das impulsive und das statistische Modell) angewendet. Als Ausgangspunkt dient dabei nur die Molekülgeometrie und die Überschußenergie. Unter bestimmten Annahmen lassen sich daraus die oben erwähnten Verteilungen vorhersagen. Die Geometrie des HN_3 -Moleküls (Grundzustand) ist genau bekannt. Sie wurde von Winnewisser und Cook⁶² wie folgt bestimmt :



Von den Autoren wird angegeben, daß HN_3 eine planare Struktur besitzt, wobei die drei Stickstoffatome linear angeordnet sind.

Das impulsive Modell wurde von Busch und Wilson⁶³ entwickelt und behandelt die Dissoziation eines dreiatomigen Moleküls : $\text{A-BC} \rightarrow \text{A} + \text{BC}$. Unter der Voraussetzung, daß die Stickstoffatome N_2 und N_3 starr miteinander verbunden sind und bezüglich des Dissoziationsweges hintereinander liegen, kann das Modell auch auf HN_3 angewendet werden. Das Modell geht davon aus, daß sich die Bindung A-BC wie eine gespannte Feder verhält. Nach dem Brechen der Bindung wird die Überschußenergie als kinetische Energie der Fragmente frei, die die Bruchstücke auseinander treibt. Ein Teil der kinetischen Energie des zweiatomigen Bruchstücks wird dabei in Rotations- und Vibrationsenergie umgesetzt. Die Dissoziation soll so schnell erfolgen, daß die Ausgangsgeometrie des Moleküls nicht verändert wird. Die Anregung der Fragmente läßt sich dann wie folgt berechnen :

$$E_t = (\mu_a / \mu_f) \times E_{ex}$$

E_t : Translationsenergie
für beide Bruchstücke

$$E_r = \sin^2(\alpha) \times (E_{ex} - E_t)$$

E_r : Rotationsenergie von BC

$$E_v = \cos^2(\alpha) \times (E_{ex} - E_t)$$

E_v : Vibrationsenergie von BC

E_{ex} : Überschußenergie

$$E_t(BC) = \frac{m_A}{m_{ABC}} \cdot E_t$$

μ_a : reduzierte Masse von A und B

μ_f : reduzierte Masse von A und BC

Dieses Modell wurde von Tuck⁶⁴ modifiziert und auf Moleküle mit mehr als drei Atome angewendet. Der Autor geht davon aus, daß sich die Bindungen 'weich' verhalten und im ersten Moment der Dissoziation nur die beiden durch die Bindung direkt verbundenen Atome beschleunigt werden. Betrachtet man die Dissoziation $AB-CD \rightarrow AB + CD$, so wird die Überschußenergie wie folgt verteilt⁶⁴:

$$E_t(C) = \frac{m_B}{m_B + m_C} \cdot E_{ex} \quad ; \quad E_t(CD) = \frac{m_{AB}}{m_{ABCD}} \cdot \frac{\mu_a}{\mu_f} \cdot E_{ex}$$

$$E_r(CD) = \frac{m_B \times m_C}{m_B + m_C} \cdot \frac{r_C^2 \sin^2(\alpha)}{I_{CD}} \cdot E_{ex}$$

$$E_v(CD) = E_t(C) - E_t(CD) - E_r(CD)$$

- μ_a : reduzierte Masse von B und C
 μ_f : reduzierte Masse von AB und CD
 r_C : Abstand von C zum Schwerpunkt von CD
 I_{CD} : Trägheitsmoment von CD
 m_{AB} : Masse von AB

Durch Substitution der entsprechenden Molekülparameter wird für die zwei diskutierten Formen des impulsiven Modelles erhalten :

Tab.5.6.8 Ergebnisse des impulsiven Modells

Busch und Wilson ⁶³	Tuck ⁶⁴
Annahme : Bindung N_2-N_3 'starr'	Annahme : alle Bindungen 'weich'
$E_t(NH) = 0.62 \times E_{ex}$	$E_t(NH) = 0.46 \times E_{ex}$
$E_r(NH) = 0.04 \times E_{ex}$	$E_r(NH) = 0.028 \times E_{ex}$
$E_v(NH) = 0.005 \times E_{ex}$	$E_v(NH) = 0.005 \times E_{ex}$

Der Vergleich mit Tab.5.6.6 und 5.6.7 zeigt, daß das impulsive Modell die experimentell gefundenen Rotations- und Translationsanregungen der NH(a)- und NH(b)-Moleküle in der HN_3 -Photolyse relativ gut beschreibt. Lediglich die Vibrationsanregung wird um einen Faktor vier zu niedrig berechnet. Ein Grund hierfür könnte in der unterschiedlichen NH-Bindungslänge im HN_3 -Molekül (0.0975 nm^{62}) und in freien NH-Teilchen (0.104 nm^{41}) zu suchen sein. Im Dissoziationsprozeß wird dadurch eine Bindungslängenveränderung notwendig, ein Vorgang, der sich in einer erhöhten Vibrationsanregung ausdrücken könnte. Es ist bemerkenswert, daß sich innerhalb dieses recht einfachen Modells auch eine unterschiedliche Translationsanregung erklären ließe, wie sie im Vergleich der ArF- und KrF-Messungen für NH(a) gefunden wurde.

Als zweites wird das statistische Modell diskutiert, wie es von Levine et al.⁶⁵ entwickelt wurde. Dieses Modell wurde von Hofzumahaus⁴⁴ erfolgreich auf die ArF-Laserphotolyse von Ammoniak angewendet und soll hier auf die Beschreibung der HN_3 -Photolyse erweitert werden. Dieses Modell geht von zwei Voraussetzungen aus:

- es handelt sich bei dem Dissoziationsprozeß um ein abgeschlossenes System, d.h. die Energie wird scharf auf die Fragmente abgebildet,
- jeder energetisch mögliche Zustand des Systems wird gemäß seinem statistischen Gewicht besetzt

In dieses Modell geht als einzige Information über den Dissoziationsprozeß also die Erhaltung der Energie ein. Es kann gezeigt werden⁶⁵, daß die unter diesen Voraussetzungen erhaltene Verteilung von Zuständen die größtmögliche Entropie des Gesamtsystems ergibt. Aus der Verteilung selbst können keine Rückschlüsse auf den Photolyseprozeß erhalten werden, da in die Berechnung der Verteilung keinerlei Informationen über die Dynamik einfließen. Die Entstehung einer solchen Verteilung wäre denkbar, wenn der Dissoziationsprozeß so langsam ablief, daß sich die vorhandene Überschußenergie auf alle Freiheitsgrade der Fragmente verteilen kann. Dies steht im Gegensatz zum impulsiven Modell, wo ein schlagartiges Freisetzen der Energie angenommen wird.

Betrachtet wird ein Prozeß der Form: $\text{HN}-\text{NN} \rightarrow \text{HN} + \text{NN}$

Der Zustand des Systems nach der Dissoziation kann durch die entsprechenden Rotations- und Vibrationsquantenzahlen und durch die Translationsenergie der Fragmente genau beschrieben werden. Die Wahrscheinlichkeit, das System in einem bestimmten Zustand anzutreffen, kann dann wie folgt angegeben werden:

$$P(j_{\text{NH}}, v_{\text{NH}}, m_{\text{NH}}, j_{\text{NN}}, v_{\text{NN}}, m_{\text{NN}}) = \frac{\rho_{\text{trans}}}{\sum \rho_{\text{trans}}}$$

Dabei wird die Dichte der Translationszustände mit ρ_{trans} bezeichnet. Sie ist für ein Zwei-Teilchen-System proportional⁶⁵ der Wurzel der Translationsenergie:

$$P_{\text{trans}} \sim (E_{\text{trans}})^{FG/2-1}$$

FG : Translationsfreiheitsgrade
(FG=3 für zwei Teilchen)

$$E_{\text{trans}} = E_{\text{ex}} - E(J_{\text{NH}}, v_{\text{NH}}, m_{\text{NH}}, J_{\text{NN}}, v_{\text{NN}}, m_{\text{NN}})$$

Die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand $(J_{\text{NH}}, v_{\text{NH}})$ zu bilden, kann durch Summation über alle energetisch möglichen $m_{\text{NH}}, J_{\text{NN}}, v_{\text{NN}}$ und m_{NN} erhalten werden (m : magnetische Quantenzahl) .

$$P(J_{\text{NH}}, v_{\text{NH}}) = \frac{(2J_{\text{NH}}+1) \sum_{v_{\text{NN}}} \sum_{J_{\text{NN}}} [(2J_{\text{NN}}+1) E_{\text{trans}}^{1/2}]}{\sum_{v, J} E_{\text{trans}}^{1/2}}$$

Diese Verteilung $P(J_{\text{NH}}, v_{\text{NH}})$ wurde für die Photolyseprodukte NH(a), NH(b), NH(c) und NH(A) unter Benutzung bekannter spektroskopischer Konstanten⁴¹ berechnet. Das Ergebnis ist im Vergleich mit den experimentell bestimmten Verteilungen in Abb.5.6.2 zu sehen. Um einen besseren Vergleich der vier Verteilungen, die sich stark in ihrer Überschußenergie unterscheiden, zu ermöglichen, wurde die Energie in der Auftragung auf die Überschußenergie normiert. Die vier Rechnungen für NH(a), NH(b) und NH(A) in der ArF- und für NH(a) in der KrF-Laserphotolyse fallen genau aufeinander. Die NH(c)-Verteilung weicht hier ab, da die geringe Überschußenergie die vibrationsmäßige Anregung der NH- und N₂-Fragmente unterdrückt.

Die Auftragung zeigt, daß durch das statistische Modell in allen Fällen eine zu große Rotationsanregung vorhergesagt wird. Zum Vergleich wurden auch die Vibrationsverteilungen $P(v_{\text{NH}}=0,1)$ berechnet. Sie sind in Tab.5.6.9 zusammen mit den aus den $P(J_{\text{NH}}, v_{\text{NH}})$ -Verteilungen berechneten, mittleren Rotationsenergien aufgeführt.

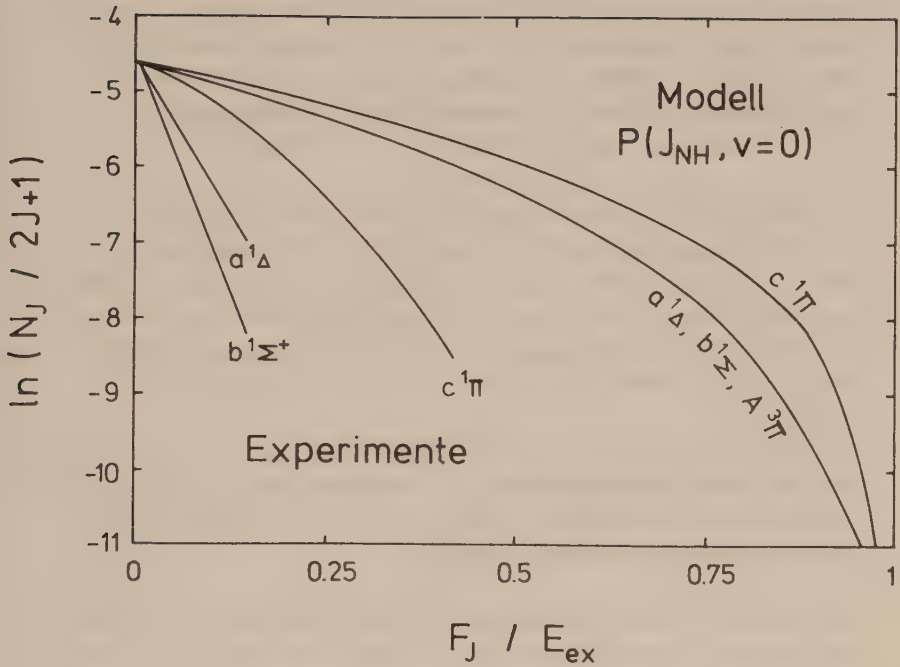


Abb.5.6.2 Vergleich der experimentell bestimmten Rotationsverteilungen der Moleküle $NH(a, v=0)$, $NH(b, v=0)$ und $NH(c, v=0)$ mit den nach dem statistischen Modell berechneten Verteilungen. Die Energieachse ist auf die Überschußenergie des jeweiligen Prozesses normiert. Die Länge der Linien der experimentell bestimmten Verteilungen entspricht dem ausgewerteten Bereich.

Tab.5.6.9 Ergebnisse des statistischen Modells

Zustand	Laser	$E_{\text{ex}} / \text{cm}^{-1}$	$E_{\text{rot}}/E_{\text{ex}}$	$P(v_{\text{NH}}=0)/P(v_{\text{NH}}=1)$
NH(a)	ArF	35143	0.23	0.58 / 0.42
NH(b)	ArF	26495	0.23	0.61 / 0.39
NH(c)	ArF	4388	0.27	0.90 / 0.10
NH(A)	ArF	17936	0.23	0.65 / 0.35
NH(a)	KrF	23733	0.23	0.62 / 0.38

Die nach dem statistischen Modell berechneten Vibrationsanregungen für die ArF-Laserphotolyse sind für NH(a),NH(c) und NH(A) etwa doppelt so hoch wie die experimentell bestimmten. Dieser Trend läßt die für NH(b) bestimmte Grenze für die Vibrationsanregung fraglich erscheinen, die auf einem Analogieschluß für die unbekannte Übergangswahrscheinlichkeit NH(c, $v=0 \leftarrow b, v=1$) beruht.

Auffällig ist in diesem Zusammenhang auch die sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment für die Vibrationsanregung im Fall der KrF-Laserphotolyse, die auch in Bezug auf die Translationsanregung von der ArF-Laserphotolyse signifikant abwich.

In allen diesen Überlegungen blieb die Frage unberücksichtigt, wie sich der Drehimpuls, der im Muttermolekül vor der Dissoziation schon vorhanden ist, auf die Fragmente überträgt. Diese Frage ist zu komplex und kann innerhalb der vorgeschlagenen Modellrechnungen nicht beantwortet werden. Experimentell wurde von Dekoven und Baronavski¹⁵ in der KrF-Laserphotolyse von HN_3 ein Unterschied in der Rotationsverteilung von NH(a, $v=0$), abhängig von der Ausgangsverteilung des Muttermoleküls, gefunden. Unter Molekularstrahlbedingungen ($T_{\text{rot}}(\text{HN}_3) = 3 \text{ K}$) ist die Rotationsverteilung von NH(a) um 300 cm^{-1} ärmer¹⁵ als für Raumtemperaturbedingungen. Dieser Betrag entspricht in etwa der Energie, die in den Rotationsfreiheitsgraden des Muttermoleküls vor der Dissoziation schon vorhanden ist. Obwohl den Experimenten von Dekoven und Baronavski einige Vorbehalte entgegengebracht werden müssen (unter Meßbedingungen etwa 2 Stöße pro μs , aber delay 1 μs und Farbstofflaserbreite 1 μs ; gemessene

Translationsanregung nur 5000 cm^{-1} ; keine Vibrationsanregung gefunden)
, kann ihr Befund nicht generell abgelehnt werden.

Die Messungen an $\text{NH}(c,v=1)$ zeigen, daß dieser Unterschied von 300 cm^{-1} zwischen Molekularstrahl- und Raumtemperatur-Experiment nicht einfach auf andere Systeme übertragbar ist, da hier für Raumtemperatur nur eine Rotationsenergie von insgesamt 240 cm^{-1} gefunden wurde. Zweifelsfreie Informationen über einen Photodissoziationsprozeß lassen sich also nur unter Molekularstrahlbedingungen erhalten, da hier die Ausgangsverteilung der Muttermoleküle nur einen kleinen Einfluß haben kann.

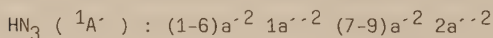
5.6.4 Elektronische Zustände des Muttermoleküls HN_3

Der elektronische Grundzustand $\text{HN}_3(^1\text{A}')$ wurde von Lievin et al.⁶⁶ mit Hilfe von SCF/CI - Rechnungen untersucht. Im Unterschied zu der experimentell bestimmten Molekülgeometrie von Winnewisser und Cook⁶² zeigen diese Rechnungen, daß HN_3 im Grundzustand ein leicht gewinkeltes NNN-Gerüst enthält. Der NNN-Winkel wird mit 170° angegeben. Die anderen Molekülparameter stimmen mit den experimentell bestimmten sehr gut überein.

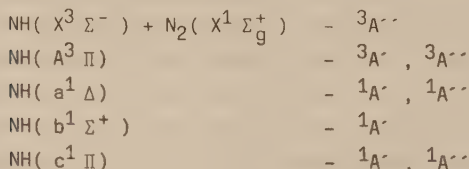
Die elektronische Struktur von HN_3 kann aus einer Mulliken-Populations-Analyse abgeleitet⁶⁶ und durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden :



Liegen alle vier Atome in einer Ebene, gehört HN_3 zur Punktgruppe C_s . Da HN_3 von einigen Autoren als lineares Molekül behandelt wird (Punktgruppe $\text{C}_{\infty v}$), werden in dieser Arbeit an einigen Stellen beide Nomenklaturen nebeneinander benutzt. Die Konfiguration des Grundzustandes wird von Lievin et al.⁶⁶ wie folgt angegeben :



Aus diesem Grundzustand ergeben sich eine Vielzahl von angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen, die mit den verschiedenen NH - und N_2 -Zuständen wie folgt korrelieren^{66,67} :



Die energetische Lage der unteren Singulett-Zustände ist aus Absorptionsmessungen recht gut bekannt^{10,51} und kann mit den SCF/CI-Rechnungen von Sevin et al.⁶⁸ verglichen werden. Für die Triplett-Zustände liegen nur die Rechnungen von Sevin et al. und die halb empirischen Rechnungen (CNDOS) von Tokue und Ito⁶⁷ vor. Diese Werte sind in Tab.5.6.10 eingetragen.

Tab.5.6.10 vertikale Anregungsenergien einiger HN_3 -Zustände

Zustand	Experiment ⁵¹	SCF/CI-Rechnung ⁶⁸	CNDOS-Rechnung ⁶⁷	Anregung ^{67,68}
$1A'$	0	0	0	
$1A''$	4.70 eV	6.04 eV		$10a' \leftarrow 2a''$
$1A''$	6.20 eV			$3a'' \leftarrow 9a'$
$1A'$	6.56 eV	6.84 eV		$3a'' \leftarrow 2a''$
$1A''$	7.29 eV			$10a'^2 \leftarrow 2a'', 9a'$
$1A'$	7.95 eV			$10a'^2 \leftarrow 2a''^2$
$3A''$		5.58 eV	2.95 eV	$10a' \leftarrow 2a''$
$3A'$		5.60 eV	3.09 eV	$3a'' \leftarrow 2a''$
$3A'$			4.80 eV	$10a' \leftarrow 9a'$
$3A''$			4.81 eV	$3a'' \leftarrow 9a'$
$3A''$			7.33 eV	$10a'^2 \leftarrow 2a'', 9a'$

Es zeigen sich relativ große Abweichungen zwischen diesen Daten. Die Rechnungen von Tokue und Ito⁶⁷ wurden zur Interpretation von eigenen Messungen durchgeführt. In einem electron-impact-Experiment fanden die Autoren eine Schwellenergie von 4.5 ± 0.5 eV für die Bildung von NH(A) . Die Signalform wird von den Autoren als typisch für einen optisch verbotenen Übergang angegeben. Diese Schwellenergie stimmt sehr gut mit der berechneten Energie von 4.81 eV für den Zustand $3A''$ überein, der mit NH(A) korreliert.

Tokue und Ito⁶⁷ benutzten die von McDonald et al.⁵¹ experimentell bestimmten Anregungsenergien der Singulettzustände und ihre eigenen CNDO5-Berechnungen der Triplettzustände für die Erstellung eines einfachen Korrelationsdiagramms. Es ist in Abb.5.6.3 nachgezeichnet worden. Zusätzlich sind hier noch die Energien eines ArF- und eines KrF-Laserphotons eingezeichnet.

Dieses Diagramm stimmt in einigen Punkten mit den experimentell bestimmten Quantenausbeuten in der HN_3 -Photolyse überein. In der KrF-Laserphotolyse wird zum Beispiel als einziges Produkt NH(a) gefunden. Es stammt, wenn man der Abbildung folgt, aus der fast resonanten Anregung des $^1\text{A}''$ -Zustandes bei 4.70 eV. Baronavski et al.⁵⁴ haben bei der Anregung in diesem Energiebereich die Ausbeute an NH(a) bestimmt. Sie geben an, daß die Ausbeute an NH(a) der Kontur des Absorptionsspektrums folgt. Auch das von Okabe¹⁰ für NH(c) gemessene Anregungsspektrum unterstützt dieses Korrelationsdiagramm. Okabe findet bei einer Anregungsenergie von etwa 8 eV eine scharf einsetzende, sehr intensive NH(c) -Emission. Auch hier folgt die Fluoreszenzausbeute für NH(c) wieder der Kontur des Absorptionsspektrums.

Die in dieser Arbeit bestimmten Quantenausbeuten für die ArF-Laserphotolyse widersprechen hingegen dem Diagramm. Laut Korrelationsdiagramm müßte hier NH(c) (und NH(b)) als Hauptprodukt auftreten. Im Experiment wird jedoch NH(a) mit einer mehrere Größenordnungen höheren Quantenausbeute als NH(c) gefunden. Ändert man das Korrelationsdiagramm aber gemäß den experimentellen Befunden ab, das heißt, korreliert man $\text{NH(a)} + \text{N}_2(\text{X})$ mit dem bei 6.20 eV liegenden $^1\text{A}''$ -Zustand (wie von Baronavski et al.⁵⁴ vorgeschlagen), so führt dies zu symmetrieverbotenen Überkreuzungen mit den anderen Korrelationen. Diese Diskrepanz ist im Rahmen des einfachen Korrelationsdiagramms nicht zu lösen. Es müssen hier auch Prädissoziationsprozesse mit berücksichtigt werden, auf die schon das diffuse Absorptionsspektrum hinweist.

Auf die spinverbotene Bildung der NH -Triplettzustände wird von Sevin et al.⁶⁸ kurz eingegangen. Diese Autoren vermuten hier ein intersystem-crossing von Singulett- zu Triplett-Potentialflächen mit nachfolgender Bildung von NH -Triplettzuständen. Die geringe Wahrscheinlichkeit eines solchen Potentialflächenübergangs erklärt dann die geringe Quantenausbeute für diese Zustände.

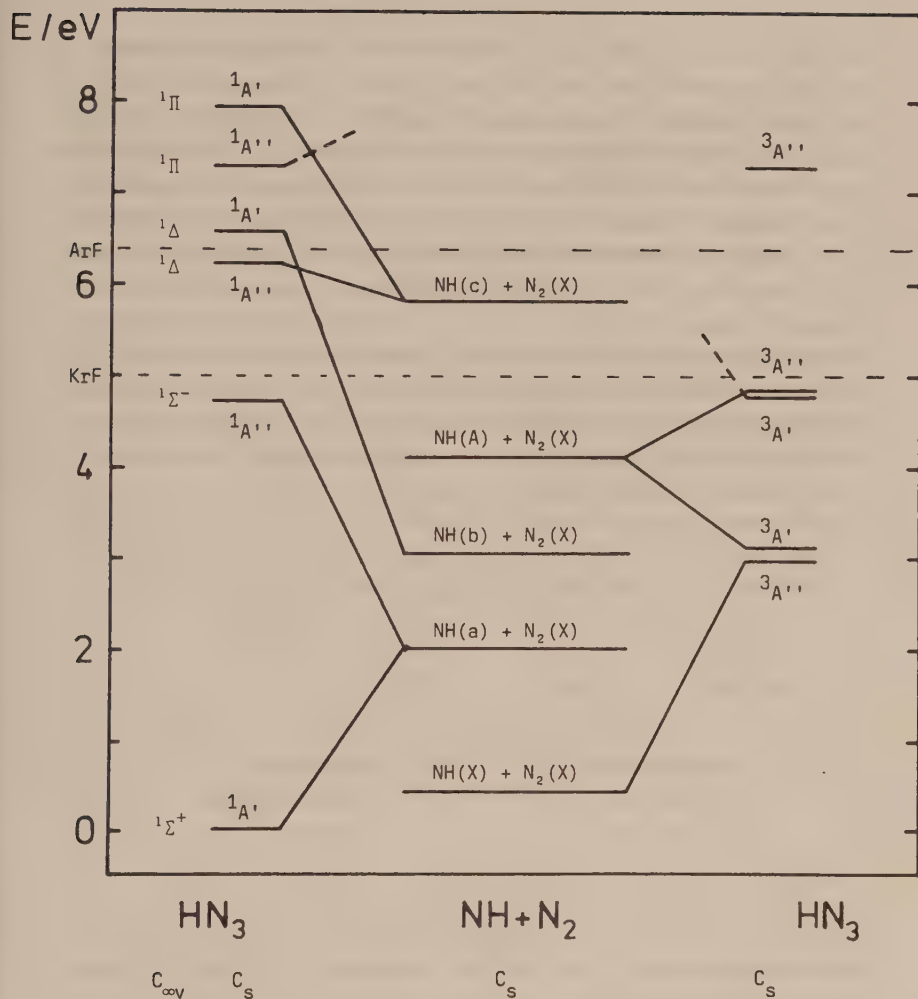
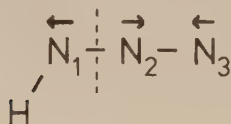
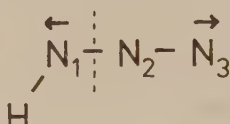


Abb.5.6.3 Korrelationsdiagramm von HN_3 und möglichen Dissoziationsprodukten nach Tokue und Ito⁶⁷

McDonald et al.⁵¹ haben die Vibrationsstruktur des Absorptionsspektrums von HN_3 analysiert. Sie geben an, daß bei der Absorptionsbande um 193 nm die symmetrische NNN-Streckschwingung angeregt wird, während es bei 248 nm die asymmetrische Streckschwingung ist. Dieser Unterschied könnte die verschiedene Translationsanregung für NH(a) bei beiden Photolysewellenlängen erklären. Erfolgt die Dissoziation des Muttermoleküls während einer Periode der asymmetrischen Streckschwingung, so wird hierbei der $\text{N}_2\text{-N}_3$ -Abstand verkürzt. Dies gleicht sehr stark dem oben diskutierten impulsiven Modell von Tuck (Kap.5.6.3), das für den ersten Augenblick des Dissoziationsvorgangs eine weiche N-N-Bindung voraussetzt. Für die Anregung der symmetrischen Streckschwingung ist dies genau andersherum. Hier unterstützt die Schwingung die Dissoziation des HN-NN -Moleküls in einer Weise, die charakteristisch ist für das von Busch und Wilson vorgeschlagene impulsive Modell.



asymmetrische
Streckschwingung
 $\lambda = 248 \text{ nm}$



symmetrische
Streckschwingung
 $\lambda = 193 \text{ nm}$

An dieser Stelle muß auf ein Problem eingegangen werden, das mit der Geometrie der angeregten HN_3 -Zustände zusammenhängt. Bei den hier diskutierten Dissoziationsmodellen wurde davon ausgegangen, daß sich die Geometrie des Muttermoleküls durch die Anregung nicht verändert. Sevin et al.⁶⁸ konnten jedoch zeigen, daß der Gleichgewichts-NNN-Winkel nur für den elektronischen Grundzustand 170° beträgt, während er in den angeregten Zuständen bei etwa 130° liegt. In die gleiche Richtung führt der Hinweis von McDonald et al.⁵¹, daß beide NNN-Streckschwingungen mit der NNN-Biegeschwingung koppeln. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, daß sich die Molekülgeometrie während des Dissoziationsprozesses verändert und einen Einfluß auf die Anregung der Fragmente hat.

6 Ergebnisse der kinetischen Messungen

Die ArF-Excimerlaser-Photolyse von Stickstoffwasserstoffsäure ist ein für die Bestimmung kinetischer Daten sehr geeignetes System. In der Photolyse werden 7 verschiedene Zustände des NH-Moleküls in hohen Ausbeuten erzeugt. Durch geeignete Wahl des Nachweissystems können die Eigenschaften aller Zustände im selben Photolysesystem untersucht werden.

In dieser Arbeit wurde besonderen Wert auf die Untersuchung des elektronisch hoch angeregten $\text{NH}(c,v=0)$ -Zustandes gelegt. Über das kinetische Verhalten dieses Moleküls ist bisher nur recht wenig bekannt. Deshalb wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten von $\text{NH}(c,v=0)$ mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Gasen bestimmt. Für O_2 und NO wurde der genaue Reaktionsverlauf durch den Nachweis des Reaktionsproduktes analysiert. Außerdem wurde versucht, die gewonnenen Daten mit Hilfe einfacher Modelle für die Reaktion elektronisch angeregter Teilchen zu interpretieren.

Die Emission des Zustandes $\text{NH}(A)$ wurde vornehmlich zur Veranschaulichung der in diesem Photolysesystem ablaufenden Sekundärreaktionen benutzt. In einigen wenigen Messungen wurde auch das Verhalten des Hauptproduktes der Photolyse, $\text{NH}(a,v=0,1)$, untersucht.

6.1 Lebensdauermessungen an $\text{NH}(c,v=0)$ und $\text{NH}(c,v=1)$

Die HN_3 -Photolyse ist zur Untersuchung des $\text{NH}(c)$ -Zustandes besonders geeignet, da er in hoher Ausbeute gebildet wird und die Emission des Zustandes in einem experimentell gut zugänglichen Bereich liegt.

Zur Messung der Lebensdauer des Zustandes $\text{NH}(c,v=1)$ wurde die Emission $\text{NH}(c,v=1 \rightarrow a,v=0)$ bei 305 nm benutzt (siehe Abb.5.2.2). Der Monochromator wurde dazu auf 304.8 nm mit einer Auflösung von 0.3 nm eingestellt. An dieser Wellenlängenposition liegen die Linien P(2) und Q(4) des Übergangs. Eine weitere Öffnung der Monochromatorspalte und damit eine Verschlechterung der Auflösung wurde vermieden. Hierdurch wäre zwar die Signalintensität vergrößert worden, gleichzeitig hätte aber auch der Einfluß der an der gleichen Stelle erfolgenden $\text{NH}(A,v=1 \rightarrow X,v=0)$ -Emission überproportional zugenommen. Unter den beschriebenen Bedingungen ist dieser störende Einfluß jedoch noch nicht zu beobachten.

Die Abklingkurven der Emission wurden mit dem Transientenrekorder bei HN_3 -Drücken zwischen 1 Pa und 11 Pa aufgenommen und gemäß Kap.3.4 analysiert. Die so bestimmten Abklingzeiten lagen im Bereich von 50 ns bis 67 ns. Die erhaltenen Werte sind in Abb.6.1.1 graphisch dargestellt. Die Anpassung nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung lieferte die folgenden Werte :

$$\begin{aligned} \tau(\text{NH}(c,v=1,J'=1,4), P_{\text{HN}_3}=0) &= 67 \pm 7 \text{ ns} \\ k(\text{NH}(c,v=1,J'=1,4), \text{HN}_3) &= (2.1 \pm 0.8) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Diese Lebensdauer stimmt relativ gut mit den von Smith et al.¹⁸ (siehe Tab.9.1.2) veröffentlichten Werten überein. Von diesen Autoren wird zum Beispiel für $\text{NH}(c,v=1,J'=4)$ eine Lebensdauer von 57.1 ± 0.5 ns angegeben (siehe Tab.9.1.2). Auf die mögliche Diskrepanz zwischen diesen Messungen wird im folgenden bei der Diskussion der Werte für $\text{NH}(c,v=0)$ noch genauer eingegangen.

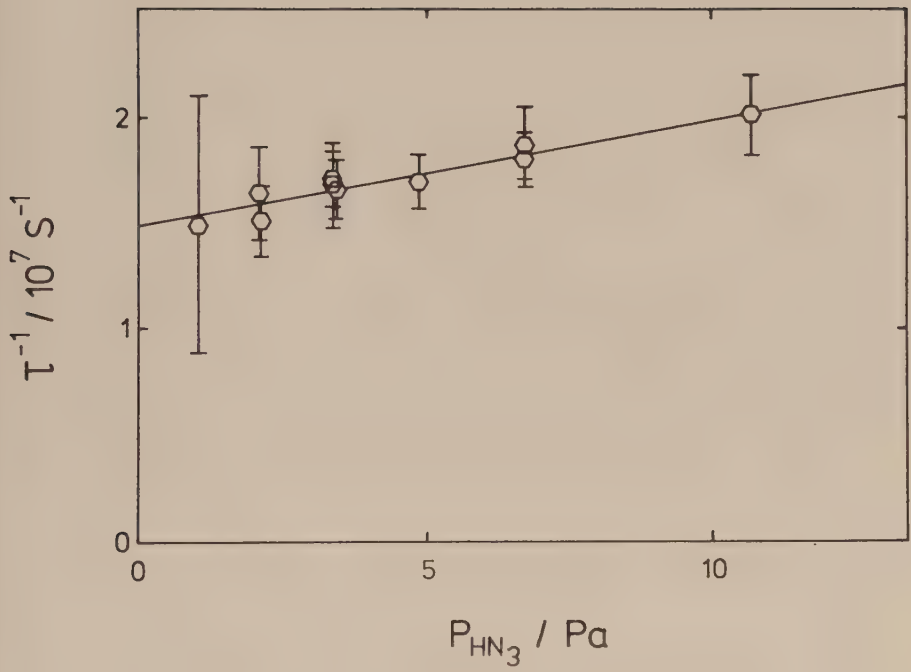


Abb.6.1.1 reziproke Lebensdauer von $\text{NH}(c,v=1)$ in Abhängigkeit vom HN_3 -Druck

Die Lebensdauermessungen an $\text{NH}(c, v=0)$ wurden auf zwei verschiedene Art und Weisen durchgeführt.

Da die Signalintensität der Emission $\text{NH}(c, v=0 \rightarrow a, v=0)$ groß genug war, konnte die Lebensdauer bei einem HN_3 -Druck von 0.013 Pa bestimmt werden. Bei einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten⁴⁶ von $7.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ kann hier errechnet werden, daß die Lebensdauer durch den Löschprozeß nur um etwa 0.5 ns verkürzt wird. Die Messung selbst wurde bei 325.8 nm mit einer Auflösung von 1.5 nm durchgeführt. Eine der dabei erhaltenen Abklingkurven ist in Abb.6.1.2 in halblogarithmischer Darstellung zu sehen. Die Auswertung ergibt eine Lebensdauer von $468 \pm 15 \text{ ns}$. Die Auftragung selbst zeigt, daß die Abklingkurve für mehr als 9 Lebensdauern (entspricht vier Größenordnungen) rein exponentiell verläuft.

Um noch detailliertere Informationen zu erhalten, wurden auch die Lebensdauern einzelner Rotationszustände untersucht. Da die Ablesegenauigkeit der Wellenlängenanzeige des Monochromators für diese Messungen nicht ausreichte, wurden die einzelnen Linien der Emission (Abb.5.2.1a) mit einer Auflösung von 0.05 nm direkt angefahren. Danach wurde der HN_3 -Druck etwa im Bereich 0.7 Pa bis 9 Pa variiert und die Lebensdauern des Zustandes bestimmt. Die Auswertung dieser Daten lieferte die folgenden Werte :

Tab.6.1.1 Lebensdauermessungen an $\text{NH}(c, v=0, J')$

Linie	J'	$\tau(P_{\text{HN}_3}=0) /$ ns	$k(\text{NH}(c, v=0, J'), \text{HN}_3) /$ $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\tau(P_{\text{NH}_3} \leq 1.3 \text{ Pa})^{18} /$ ns
-	1	-	-	-
Q(2)	2	452 ± 30	9.6 ± 0.5	411 ± 4
Q(3)	3	471 ± 35	11.8 ± 1.5	407
Q(4)	4	435 ± 60	9.5 ± 1.8	397
P(6)	5	420 ± 40	8.2 ± 2.3	392
P(7)	6	432 ± 15	7.9 ± 0.7	380
P(8)	7	435 ± 20	8.0 ± 1.0	379
P(9)	8	468 ± 45	8.5 ± 1.9	376
P(10)	9	461 ± 30	8.3 ± 2.1	376

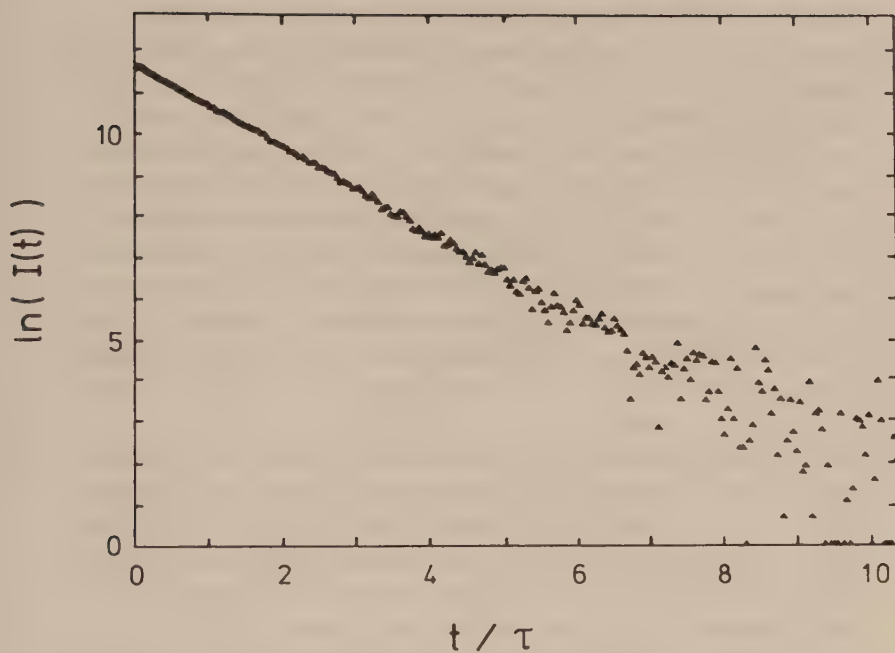


Abb.6.1.2 zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität der Emission
 $\text{NH}(c, v=0 \rightarrow a, v=0)$ in 0.013 Pa HN_3

In Tab.6.1.1 sind gleichzeitig auch die von Smith et al.¹⁸ bestimmten Lebensdauern angegeben. Diese Autoren geben in ihrer Arbeit an, daß die gemessenen Lebensdauern bei einer Änderung des Ammoniak-Druckes von 0.13 bis 1.3 Pa nicht stärker als 1% variierten. Da die Geschwindigkeitskonstante von NH(c) mit Ammoniak in der Photolyse von HN_3 nicht bestimmt werden kann, muß für eine Diskussion dieser Angabe auf Messungen von Clerc et al.⁵⁶ ($k(\text{NH(c)}, \text{NH}_3) = 9.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) zurückgegriffen werden. In Kap.6.2 kann gezeigt werden, daß für Moleküle mit eigenem Dipolmoment wie Ammoniak das Löschverhalten von NH(c) quantitativ dem von OH(A) vergleichbar ist. Copeland et al.⁶⁹ geben für die Reaktion $\text{OH(A, v=0, N=0-7)} + \text{NH}_3$ einen Löschquerschnitt von $90 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ an. Dies entspricht für $\text{NH(c, v=0)} + \text{NH}_3$ einer Geschwindigkeitskonstanten von $8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Für einen Ammoniakdruck von 1.3 Pa ergibt sich damit rechnerisch eine Lebensdaueränderung von etwa 60 ns. Es erscheint deshalb fraglich, ob der von Smith et al. angegebenen Präzision von 4 ns, deren genaue Bedeutung von den Autoren nicht erklärt wird, Vertrauen geschenkt werden darf.

Trotzdem mußte der relativen Größe ihrer Lebensdaueremessungen vertraut werden, da sie die einzige Möglichkeit bieten, die Prädissoziation des NH(c) -Zustandes quantitativ zu erfassen. Von Smith und Hsu²⁷ wurden die in der gleichen Arbeit¹⁸ bestimmten Lebensdauern von NH(A, v=0, N') dazu benutzt, die von Hay und Dunning³⁰ berechneten Übergangsmomente für NH(A) und NH(c) zu skalieren. Der Skalierungsfaktor für NH(A) wurde dabei auf NH(c) übertragen und die Abweichung des so bestimmten theoretischen Übergangsmomentes von den gemessenen Lebensdauern¹⁸ als Prädissoziation interpretiert²⁷.

Die Messungen an einzelnen Rotationszuständen, die Bestimmung der Lebensdauer bei niedrigem HN_3 -Druck und die Vielzahl von Messungen des Löschverhaltens von NH(c) (siehe Tab.6.2.3) wurden dazu benutzt, um einen Mittelwert für die in dieser Arbeit gemessene Lebensdauer von NH(c, v=0) zu erhalten. Er ist in Tab.6.1.2 zusammen mit den Messungen anderer Autorengruppen aufgeführt. Hier fällt auf, daß der von Cvejanovic et al.⁷⁰ angegebene Wert besonders niedrig ist. Doch scheint dies in der Meßmethode (delayed coincidence method) begründet zu sein, da auch die von ihnen bestimmte NH(A) -Lebensdauer von $347 \pm 5 \text{ ns}$ als zu niedrig

erscheint. Alle anderen Messungen außer der schon oben diskutierten von Smith et al.¹⁸ liegen etwa im Bereich 430 ns bis 480 ns, so daß der in dieser Arbeit bestimmte Wert von 460 ± 20 ns sehr gut damit übereinstimmt.

Tab.6.1.2 Messungen der Lebensdauer von $NH(c, v=0)$

$\tau(NH(c, v=0), P=0)$	Ref.	
435 $\pm$ 40 ^a ns	Fink und Welge ⁷¹	1964
480 $\pm$ 90 ^a ns	Smith ⁷²	1969
430 $\pm$ 20 ^a ns	Sawada und Kamada ⁷³	1970
500 $\pm$ 100 ^a ns	Clerc et al. ⁵⁶	1971
411 $\pm$ 4 ^a ns	Smith et al. ¹⁸	1976
364 $\pm$ 5 ^a ns	Cvejanovic et al. ⁷⁰	1978
470 ns	Piper et al. ⁷⁴	1980
480 $\pm$ 80 ^b ns	Haak ¹⁶	1982
437 $\pm$ 2 ^c ns	Fujita ⁷⁵	1983
440 $\pm$ 40 ^d ns	Maruyama et al. ⁷⁶	1985
455 $\pm$ 10 ^c ns	Sasaki et al. ⁹⁶	1986
460 $\pm$ 20 ^b ns	diese Arbeit	

a : keine Angabe über die Art der angegebenen Fehlergrenze

b : Fehlergrenze entspricht der dreifachen Standardabweichung

c : Fehlergrenze entspricht der einfachen Standardabweichung

d : geschätzte Lebensdauer und Fehlergrenze

6.2 Kinetische Messungen an $\text{NH}(c, v=0)$

Für die Bestimmung des kinetischen Verhaltens von $\text{NH}(c, v=0)$ wurde HN_3 mit einem ArF-Excimerlaser photolytisiert (Laserpulsdauer 15 ns) und die dem Laserpuls folgende Emission $\text{NH}(c, v=0 \rightarrow a, v=0)$ bei 325 nm mit dem Transientenrekorder zeitlich aufgelöst. Die Lebensdauer des Moleküls wurde so unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gemessen. Da der HN_3 -Druck bei allen Messungen kleiner als 0.025 Pa war, wurde die Lebensdauer von $\text{NH}(c, v=0)$ durch das Muttermolekül nur um maximal 1 ns verkürzt. Durch die Auswertung dieser Meßdaten gemäß einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (siehe Kap.3.5 und Gl.6.2.2) wurde daraus die Löschgeschwindigkeitskonstante des zugesetzten Löschgases $k_Q(Q)$ und die extrapolierte Null-Druck-Lebensdauer τ_0 von $\text{NH}(c, v=0)$ erhalten.

$$\tau^{-1} = (\tau_0^{-1} + k_Q(\text{HN}_3) \cdot [\text{HN}_3]) + k_Q(Q) \cdot [Q] \quad \text{Gl.6.2.1}$$

Da unter Meßbedingungen $\tau_0^{-1} \gg k_Q(\text{HN}_3) \cdot [\text{HN}_3]$ folgt

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_Q(Q) \cdot [Q] \quad \text{Gl.6.2.2}$$

An dieser Stelle möchte ich auf ein generelles Problem der Messung von Löschgeschwindigkeitskonstanten eingehen. Es konnte zum Beispiel an $\text{OH}(A)$ gezeigt werden⁶⁹, daß die Geschwindigkeitskonstante stark von dem Rotationszustand des betrachteten Moleküls abhängen kann. Daraus folgt, daß in einem Meßsystem, bei dem nicht zwischen einzelnen Rotationszuständen unterschieden werden kann, die gemessene Geschwindigkeitskonstante von der Rotationsverteilung abhängt. Diese Rotationsverteilung wird aber durch die Herstellungsmethode des betrachteten Moleküls bestimmt und deshalb sind Messungen verschiedener Autorenguppen nicht immer vergleichbar. Hinzu kommt das Problem der Rotations- und Vibrations-Relaxation, das auch die Messung einzelner Rotationszustände beeinträchtigt.

Noch völlig ungeklärt ist die Frage, wie sich die unterschiedliche Geschwindigkeit der Moleküle auswirkt, wenn sich die Translationsbewegung der betrachteten Teilchen nicht im Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Dies ist zum Beispiel in allen Photolysesystemen direkt nach dem Photolysezeitpunkt der Fall.

Um die beschriebenen Probleme zu umgehen, wurden in dieser Arbeit die Eigenschaften von Gasen wie He und Ar ausgenutzt, die die Rotations- und Translations-Verteilung von NH durch schnelle Relaxationsprozesse mit der Umgebung ins Gleichgewicht bringen können, ohne die Lebensdauer des betrachteten elektronischen Zustandes merklich zu verändern. Das Relaxationsverhalten von Ar gegenüber $\text{NH}(c,v=0)$ wurde deshalb in gesonderten Experimenten untersucht.

Dazu wurde zuerst ein Spektrum der Emission $\text{NH}(c,v=0 \rightarrow a,v=0)$ in 1.33 kPa Ar bei einem HN_3 -Druck von 0.13 Pa aufgenommen. Der Bereich der Emission, der dabei vom Meßtor des Boxcars überstrichen wurde, lag bei 50 ns bis 550 ns nach dem Photolyselaserzeitpunkt. 50 ns nach dem Photolyselaser haben die $\text{NH}(c,v=0)$ -Moleküle aber schon etwa 5 Stöße mit Ar-Atomen hinter sich. Die Auswertung des Spektrums ergab eine Rotationstemperatur von 320 ± 50 K. Schon dieses Ergebnis zeigt, daß sich die Rotation der $\text{NH}(c,v=0)$ -Moleküle unter diesen Bedingungen sehr schnell mit der Umgebung ins Gleichgewicht setzt.

In einem weiteren Experiment wurde der zeitliche Verlauf der Emission in 1.33 kPa Ar an den Wellenlängenpositionen 324 ± 0.8 nm (R-Zweig) und 325.8 ± 0.8 nm (Linien P(2),P(3),Q(2) bis Q(7)) mit dem Transientenrekorder aufgenommen. Beide Lebensdauerkurven sind in Abb.6.2.1 dargestellt. Es fällt auf, daß beide Kurven nach einer etwa 100 ns dauernden Einschwenkphase parallel verlaufen. Die Intensität des R-Zweiges nimmt dabei in dieser Einschwenkphase drastisch ab, während die des P- und Q-Zweiges zunimmt. Zur Interpretation wurde deshalb der Anteil der beobachteten Linien an der Gesamtemission in Abhängigkeit von der Rotationstemperatur mit Hilfe von Gl.3.1.7 berechnet und in Tab.6.2.1 aufgeführt.

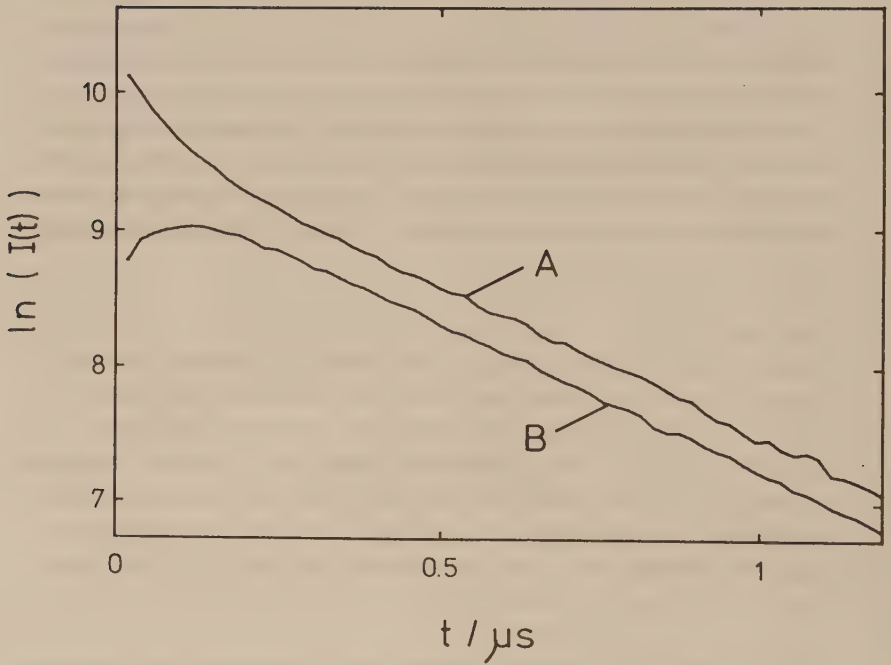


Abb.6.2.1 zeitliches Verhalten der Fluoreszenzintensitäten der Emission
 $NH(c, v=0 \rightarrow NH(a, v=0)$ in 1.33 kPa Argon und 0.65 Pa HN_3

A : R-Zweig

B : Linien P(2), P(3) und Q(2) - Q(7)

Tab.6.2.1 Anteil der Intensitäten bei 324 ± 0.8 nm und 325.8 ± 0.8 nm an der Gesamtintensität der Emission $\text{NH}(c, v=0 \rightarrow a, v=0)$

$T_{\text{rot}} / \text{K}$	324 ± 0.8 nm	325.8 ± 0.8 nm
	R-Zweig	P(2), P(3), Q(2)-Q(7)
0	0	1
100	0.011	0.501
200	0.032	0.607
300	0.049	0.606
400	0.062	0.583
500	0.073	0.554
600	0.082	0.523
700	0.089	0.494
800	0.096	0.467
900	0.101	0.442
1000	0.107	0.418

Diese Tabelle zeigt, daß der Anteil der Intensität des R-Zweiges mit fallender Rotationstemperatur (bedingt durch den Relaxationsprozeß) abnimmt, während dies für die betrachteten Q- und P-Linien genau umgekehrt ist. Die Erklärung hierfür liefert die Überlegung, daß für die Abstrahlung aus dem Zustand $\text{NH}(c, J=1)$ nur der Übergang $\text{NH}(c, J=1-a, J=2)$ verantwortlich ist. Eine Auswertung der Einschwenkphase bei verschiedenen Ar-Drücken ergibt eine Abschätzung der Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten für $\text{NH}(c, v=0, J)$ im Stoß mit Ar von etwa $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dies stimmt sehr gut mit dem von Hofzumahaus⁴⁴ angegebenen Wert von $\geq 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für N_2 und $\text{NH}(A, v=0, J=13)$ überein.

Die schnelle Kopplung der Rotationszustände untereinander durch Ar hat zur Folge, daß nach der Einschwenkphase die Lebensdauern der einzelnen Rotationszustände völlig gleich werden. Sollte ein Zustand durch Lösch- oder Prädissoziations-Prozesse besonders schnell entvölkert werden, so wird die Bevölkerung durch den unter Meßbedingungen schnelleren Relaxationsprozeß sofort wieder ausgeglichen. Diese Aussage wurde mit Hilfe eines kinetischen Modells (siehe Kap.3.5) verifiziert. Die Bevölkerungen der einzelnen Rotationszustände befinden sich also bei Messungen in Ar nach der Einschwenkphase im thermischen Gleichgewicht. Bei Messungen

in reiner HN_3 oder mit schnell löschenden Gasen kann ein solches Verhalten nicht beobachtet werden, da hier die Löschprozesse schneller als die Kopplung der Rotationszustände durch Relaxationsprozesse sind.

Wegen dieser Überlegungen wurden die kinetischen Messungen an $\text{NH}(c, v=0)$ unter zwei verschiedenen Meßbedingungen durchgeführt. Im ersten Fall wurden 'nicht relaxierende' Bedingungen eingehalten, das heißt in der Meßzelle befanden sich maximal 0.025 Pa HN_3 und wechselnde Drücke des betrachteten Löschgases. Die Lebensdauer der Emission wurde bei 325.8 ± 0.8 ns in Abhängigkeit vom Druck des Löschgases bestimmt und gemäß Gl.6.2.2 ausgewertet.

Für die zweite Methode wurden 'relaxierende' Bedingungen eingestellt, indem zusätzlich ein konstanter Druck von 6.5 kPa Ar eingehalten wurde. Die sonstigen Meßbedingungen wurden nicht verändert. Es konnte hier festgestellt werden, daß die Einschwenkphase nach spätestens 50 ns abgeschlossen war. Für die Bestimmung der Lebensdauern wurde deshalb nur der hintere Teil der Lebensdauerkurven ($t > 100$ ns) ausgewertet.

Bei beiden Methoden ist der Monochromator auf die gleiche Beobachtungswellenlänge fest eingestellt. Das Nachweissystem empfängt die Summe aller Intensitäten der Linien, die in die Auflösung des Monochromators fallen. Da die Position einer einzelnen Linie nicht immer mit der zentralen Beobachtungswellenlänge des Monochromators übereinstimmt, wird die Intensität dieser Linie zusätzlich mit der Spaltfunktion des Monochromators gefaltet.

Unter 'nicht relaxierenden' Bedingungen wird der Beitrag eines einzelnen Rotationszustandes zum Gesamtsignal also durch die Intensität der von ihm stammenden Linien, jeweils gefaltet mit der Spaltfunktion des Monochromators, bestimmt. Dieser Beitrag zum Gesamtsignal stellt unter 'nicht relaxierenden' Bedingungen also die Wichtung der Eigenschaften des einzelnen Rotationszustandes für die Beobachtung der kinetischen Eigenschaften des Zustandes $\text{NH}(c, v=0)$ dar.

Unter 'relaxierenden' Bedingungen ist dies anders. Hier sind die Rotationszustände untereinander so stark gekoppelt, daß alle Rotationszustände unabhängig von der Beobachtungswellenlänge gemäß ihrer relativen Bevölkerung bei $T_{\text{rot}}=300$ K zum Verhalten von $\text{NH}(c, v=0)$ beitragen. Für die Interpretation der Meßergebnisse wurden deshalb für beide Fälle Wichtungsfaktoren berechnet und in Tab.6.2.2 zusammengefaßt.

Tab.6.2.2 Wichtungsfaktoren für die kinetischen Eigenschaften der Rotationszustände von $\text{NH}(c, v=0)$ in den durchgeführten Experimenten

Linie	J'	$W_N(J')$	$W_T(J')$	$W_N(J')/W_T(J')$
P(2)	1	0.245	0.186	1.3
Q(2)+P(3)	2	0.144	0.237	0.6
Q(3)	3	0.100	0.220	0.5
Q(4)	4	0.168	0.165	1.0
Q(5)	5	0.203	0.103	2.0
Q(6)	6	0.114	0.055	2.1
Q(7)	7	0.025	0.025	1.0

W_N : Wichtungsfaktor für 'nicht relaxierende' Bedingungen ;

$W_N \sim$ Linienintensität $\times$ Spaltfunktion an der Wellenlänge der Linie

W_T : Wichtungsfaktor für 'relaxierende' Bedingungen ;

$W_T \sim$ der relativen Bevölkerung des oberen Zustandes für $T_{\text{rot}}=300$ K

Dem in dieser Tabelle zusätzlich aufgeführten Verhältnis der Wichtungsfaktoren W_N/W_T ist zu entnehmen, daß sich die Meßergebnisse aufgrund der verschiedenen Eigenschaften der Rotationszustände $J=2,3$ und $J=5,6$ unterscheiden werden. Unter 'relaxierenden' Bedingungen werden die Eigenschaften der Zustände $J=2,3$ und unter 'nicht relaxierenden' die der Zustände $J=5,6$ stärker berücksichtigt.

Die einzelnen Meßergebnisse für die verschiedenen Löschgase sind in Tab.6.2.3 aufgelistet. Eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von HN_3 unter relaxierenden Bedingungen war leider nicht möglich, da hierzu in dem 10 l Vorratskolben ein genau bekanntes HN_3/Ar -Gemisch angesetzt werden müßte. Dies ist jedoch wegen der starken Adsorption von HN_3 an Wänden nicht durchführbar. Für He und Ar war die gemessene Lebensdaueränderung auch bei Zusatz großer Mengen dieser Gase so klein, daß sinnvoll nur eine obere Grenze für die Löschgeschwindigkeitskonstante angegeben werden kann. Als obere Grenze wurde dabei die erhaltene Steigung der Austragung τ^{-1} gegen $P(\text{Ar})$ oder $P(\text{He})$ plus der dreifachen Standardabweichung der Steigung benutzt.

Tab.6.2.3 Ergebnisse der kinetischen Messungen an $\text{NH}(c,v=0)$

(die Angaben gelten für Temperaturen zwischen 293 und 302 K)

Gas	ohne Ar nicht relaxierende Bedingungen		in 6.5 kPa Ar relaxierende Bedingungen	
	$\tau_0 /$ ns	$k_Q /$ $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\tau_0 /$ ns	$k_Q /$ $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
He			479 ± 10	40.6
Ar			479 ± 10	40.6
Kr	465 ± 15	1460 ± 100	472 ± 20	1850 ± 270
Xe	469 ± 15	20900 ± 2200	460 ± 25	22900 ± 1100
SF_6			470 ± 15	22 ± 5
N_2		1220 ± 50	465 ± 25	1340 ± 70
H_2	469 ± 15	12100 ± 500	472 ± 15	15400 ± 800
D_2			465 ± 20	10900 ± 900
CO	472 ± 15	34400 ± 3400	473 ± 15	34200 ± 2500
O_2	465 ± 20	23100 ± 1800	476 ± 15	19600 ± 1000
NO	476 ± 15	71600 ± 5600	468 ± 25	57800 ± 5600
CO_2	474 ± 20	11900 ± 1100	474 ± 15	20900 ± 1400
H_2O	467 ± 15	68100 ± 2800	485 ± 50	79400 ± 13100
N_2O	469 ± 15	33000 ± 3100	465 ± 15	44300 ± 2000
HN_3	463 ± 15	85000 ± 3200		
CH_4	469 ± 15	21300 ± 500	472 ± 25	25100 ± 2100
	469 ns		473 ns	

Der Druckbereich des Löschgases für die Messungen wurde so gewählt, daß die Lebensdauer von $\text{NH}(c,v=0)$ im Bereich 180 ns bis 470 ns lag. In diesem Bereich wurden für jede Messung 12 Drücke eingestellt und die Lebensdauer von $\text{NH}(c,v=0)$ bestimmt. Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen der dreifachen Standardabweichung der Regressionsparameter.

Die Meßergebnisse zeigen, daß $\text{NH}(c, v=0)$ von fast allen Gasen mit gas-kinetischer Stoßzahl oder schneller gelöscht wird. Eine Ausnahme bilden nur inerte Gase wie He, Ar und SF_6 . In diesem Zusammenhang weisen die großen Geschwindigkeitskonstanten der Edelgase Kr und Xe darauf hin, daß im Löschprozeß selbst die Polarisierbarkeit des Stoßpartners eine große Rolle spielen kann.

Es fällt außerdem auf, daß fast alle Gase unter 'relaxierenden' Bedingungen etwa 20% schneller löschen als unter 'nicht relaxierenden'. Unter relaxierenden Bedingungen ($T_{\text{rot}}=300$ K) spielen aber die niedrigen Rotationszustände von $\text{NH}(c, v=0)$ eine entscheidende Rolle. Deshalb kann dieses Verhalten im Rahmen einer einfachen Modellvorstellung wie folgt gedeutet werden: sollte im Löschprozeß die Orientierung der Stoßpartner zueinander eine Rolle spielen, so wird diese Orientierung durch eine schnelle Rotation des einen Moleküls behindert. Diese Argumentation wird in Kap.6.3 noch einmal aufgenommen und genauer erläutert. Das gleiche Verhalten wird auch für andere Moleküle wie $\text{OH}(A)$ ⁶⁹ gefunden, für das die Löschgeschwindigkeitskonstanten mit steigender Rotationsquantenzahl immer kleiner werden. In diesen Rahmen passen jedoch nicht die Ergebnisse für die Gase O_2 und NO , die auch in anderer Hinsicht eine besondere Rolle spielen (siehe Kap.6.4).

In der Literatur (außer Haak¹⁶ und Sasaki et al.⁹⁶) wurde zur Bestimmung der Löschkonstanten von $\text{NH}(c)$ bisher die Stern-Volmer-Methode (Auswertung der Abnahme der integralen Fluoreszenzintensität bei Zugabe des Löschgases) angewandt. Diese Meßmethode hängt aber von der Genauigkeit zusätzlicher Daten (z.B. Strahlungslebensdauer) ab und stellt damit ein indirektes Verfahren dar, dem nur bedingt vertraut werden darf. Insbesondere gilt dies für die Messungen von Becker et al.⁷⁷. Die Autoren haben für ihre Auswertungen eine um etwa einen Faktor 6 zu kleine Löschkonstante für NH_3 benutzt. Werden die Messungen mit $k_Q(\text{NH}_3)=9.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Clerc et al.⁵⁶) zurückgerechnet, so müssen die in Tab.6.2.4 eingetragenen Löschkonstanten von Becker et al.⁷⁷ um einen Faktor 2 vergrößert werden.

Tab.6.2.4 Vergleich der Löschgeschwindigkeitskonstanten von $\text{NH}(c,v=0)$
mit Literaturangaben (* : Werte für $T_{\text{rot}}=300 \text{ K}$)

Löschgas	$k_Q / 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$			
	diese Arbeit	Literatur		
He	≤ 0.00006	≤ 0.001	Kawasaki et al. ⁷⁸	1973
Ar	≤ 0.00006	≤ 0.001	Kawasaki et al. ⁷⁸	
		(≤ 0.0007)	Becker et al. ⁷⁷	1964)
		0.0018	Sasaki et al. ⁹⁶	1986
Kr	0.15 ± 0.01	0.12	Kawasaki et al. ⁷⁸	
	0.19 ± 0.03 *			
Xe	2.09 ± 0.22	2.07	Kawasaki et al. ⁷⁸	
	2.29 ± 0.11 *			
N_2	0.12 ± 0.01	0.14	Kawasaki et al. ⁷⁸	
	0.13 ± 0.01 *	(0.04	Becker et al. ⁷⁷)	
H_2	1.21 ± 0.05	3.80	Kawasaki et al. ⁷⁸	
	1.54 ± 0.08 *	1.50	Okabe ¹⁰	1968
		(0.58	Becker et al. ⁷⁷)	
CO	3.44 ± 0.34	2.20	Kawasaki et al. ⁷⁸	
	3.42 ± 0.25 *	5.00	Okabe ¹⁰	
		3.94 ± 1.89 *	Sasaki et al. ⁹⁶	
O_2	2.31 ± 0.18	1.00	Kawasaki et al. ⁷⁸	
	1.96 ± 0.10 *	4.20	Okabe ¹⁰	
NO	7.16 ± 0.56	1.70	Okabe ¹⁰	
	5.78 ± 0.56 *	3.84 ± 1.65 *	Sasaki et al. ⁹⁶	
CO_2	1.19 ± 0.11			
	2.09 ± 0.14 *	2.23 ± 0.99 *	Sasaki et al. ⁹⁶	
HN_3	8.50 ± 0.32	7.40 ± 0.40	Haak ¹⁶	1982
		0.86 ± 0.36 *	Sasaki et al. ⁹⁶	
CH_4	2.13 ± 0.05			
	2.51 ± 0.21 *	0.58 ± 0.50 *	Sasaki et al. ⁹⁷	1986

Die Übereinstimmung der in dieser Arbeit bestimmten Löschkonstanten mit Literaturangaben ist in den meisten Fällen zufriedenstellend. Eine größere Abweichung besteht nur für NO. Hier gibt Okabe eine um einen Faktor 4 kleinere Löschkonstante an. Diese Diskrepanz läßt sich nicht erklären, insbesondere da die anderen vom ihm bestimmten Daten gut mit dieser Arbeit in Einklang stehen.

Aus den Löschgeschwindigkeitskonstanten in Tab.6.2.3 kann durch Umrechnung mit der mittleren Geschwindigkeit der Stoßpartner der Löschquerschnitt erhalten werden. Die in dieser Arbeit bestimmten Querschnitte für NH(c) sind zusammen mit Daten für NH(A) und OH(A) in Tab.6.2.5 aufgelistet. Die entsprechenden Werte für NH(a) und NH(b) liegen etwa zwei Größenordnungen niedriger und werden in dieser Diskussion nicht berücksichtigt.

$$\sigma_Q = k_Q / \bar{u} \quad ; \quad \bar{u} = \left[\frac{8 k T}{\pi \mu} \right]^{1/2} \quad \text{Gl.6.2.3}$$

Für T wurde in allen Fällen, auch für 'nicht relaxierende' Bedingungen, 300 K eingesetzt. Es muß vermutet werden, daß die NH(c)-Moleküle direkt nach dem Photodissoziationsprozeß sehr viel mehr Translationsenergie besitzen. Sie müßten deshalb schneller mit den zugegebenen Löschgasen reagieren als unter 'relaxierenden' Bedingungen. Die Daten in Tab.6.2.3 zeigen jedoch, daß dies im Normalfall nicht so ist. Man kann deshalb annehmen, daß sich die Translation der NH(c)-Moleküle sehr schnell mit der Umgebung ins Gleichgewicht setzt und deshalb auch für 'nicht relaxierende' Bedingungen T=300 K eingesetzt werden darf.

In Tab.6.2.5 fällt auf, daß die Löschquerschnitte für NH(c¹Π) und OH(A²Σ⁺) fast quantitativ übereinstimmen. Die Querschnitte für das Imino-radikal NH(A³Π) liegen etwa einen Faktor 5 niedriger. Die große Ähnlichkeit im Löschverhalten von NH(c) und OH(A) könnte sehr hilfreich sein bei dem Versuch, Löschprozesse in einer detaillierten Theorie zu beschreiben.

Tab.6.2.5 Lösquerschnitte in 10^{-20} m^2

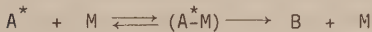
Gas	NH(c) ^a	NH(c) ^b	NH(A) ^c	OH(A) ^d
He		≤ 0.0004	≤ 0.0046	≤ 0.0007
Ar		≤ 0.001	≤ 0.011	≤ 0.005
Kr	2.04	2.58		2.44 ^e
Xe	30.0	32.9	6.0	15.6 ^e
SF ₆	0.032			0.026 ^e
N ₂	1.47	1.64	0.0061	7 - 2
H ₂	6.29	8.01	4.4	12 - 6
D ₂		7.63		11 - 6
CO	42.0	41.8	6.4	50 - 28
O ₂	29.0	24.2	4.3	21 - 10
NO	88.7	71.6	17	48 - 30
CO ₂	15.6	27.4	0.97	69 - 21
H ₂ O	76.3	88.9		93 - 74
N ₂ O	43.2	58.0		71 - 28
CH ₄	23.2	27.3	8.0	34 - 26

a : diese Arbeit ; T_{rot}=800 Kb : diese Arbeit ; T_{rot}=300 Kc : Hofzumahaus⁴⁴ ; ArF-Laserphotolyse von NH₃d : Copeland et al.⁶⁹ ; N=0-7e : diese Arbeit ; ArF-Laserphotolyse von HNO₃

6.3 Diskussion einfacher Modelle für Löschprozesse

Es besteht zur Zeit noch keine Möglichkeit, Löschprozesse elektronisch angeregter Teilchen mit Hilfe einer detaillierten Modellvorstellung zu interpretieren. Aus diesem Grund muß leider immer wieder auf sehr einfache Modelle zurückgegriffen werden. An dieser Stelle soll nur auf zwei Modelle genauer eingegangen werden, die schon für die Beschreibung der Löschkonstanten von NH(A) ⁴⁴ einigermaßen gute Ergebnisse lieferten. Beiden Modellen ist gemeinsam, daß anziehende Wechselwirkungen zwischen den Stoßpartnern angenommen werden. In keinem der Modelle wird bisher auf die Möglichkeit verschiedener Reaktionskanäle, die dem elektronisch angeregten Teilchen für den Löschprozeß zur Verfügung stehen, näher eingegangen.

Bei dem von Lin et al.⁷⁹ vorgeschlagenen Modell wird von einer Komplexbildung der beiden Stoßpartner ausgegangen, die durch die Dissoziation des Komplexes zum Verschwinden des angeregten Teilchens führt. Es wird nun angenommen, daß der Löschquerschnitt des Stoßpartners proportional der Tiefe des zwischenmolekularen Potentials ϵ_{AM} ist.



$$\ln \sigma_{\text{M}} = \ln c + \epsilon_{\text{AM}}/kT \quad \text{Gl.6.3.1}$$

Diese Potentialtiefe für die Wechselwirkung der beiden Stoßpartner ist normalerweise nicht bekannt. Sie kann jedoch nach Gl.6.3.2 durch das geometrische Mittel der Potentialtiefen der Wechselwirkung der Moleküle mit sich selbst angenähert werden⁷⁹ :

$$\epsilon_{\text{AM}} = (\epsilon_{\text{AA}} \epsilon_{\text{MM}})^{1/2} \quad \text{Gl.6.3.2}$$

Daraus folgt mit $\beta = (\epsilon_{AA}/kT^2)^{1/2}$:

$$\ln \sigma_M = \ln c + \beta (\epsilon_{MM}/k)^{1/2} \quad \text{Gl.6.3.3}$$

Die Potentialtiefen ϵ_{MM} können umfangreichen Tabellen von Parmenter und Seaver⁸⁰ entnommen werden. Eine Auftragung $\ln \sigma_M$ gegen $(\epsilon_{MM}/k)^{1/2}$ sollte nach Gl.6.3.3 eine Gerade mit der Steigung β ergeben. Aus der Steigung kann dann die Potentialtiefe ϵ_{AA} der Wechselwirkung zwischen den elektronisch angeregten Molekülen erhalten werden. Hier wird deutlich, daß es sich bei diesem Parmenter-Seaver-Modell praktisch um eine Korrelationsrechnung handelt.

Die Daten für $\text{NH}(c, v=0, T_{\text{rot}}=300\text{K})$ aus Tab.6.2.5 sind in Abb.6.3.1 gemäß diesem Modell aufgetragen. Die Löschgase He, Ar, N_2 , SF_6 und Kr sind in diese Abbildung nicht mit aufgenommen worden, da ihre Löschquerschnitte zu klein sind, um sinnvoll im Zusammenhang mit den anderen Gasen diskutiert werden zu können. Die Potentialtiefen ϵ_{MM} der Wechselwirkungen von Ar und O_2 mit $\text{NH}(c)$ sind zum Beispiel fast gleich, während die entsprechenden Löschquerschnitte um vier Größenordnungen abweichen. Die Korrelationsrechnung nach Gl.6.3.3 ergibt folgende Beziehung :

$$\ln \sigma_M = 1.95 + 0.12 (\epsilon_{mm}/k)^{1/2}$$

Um aus der Steigung die Potentialtiefe ϵ_{AA} für $\text{NH}(c)$ zu erhalten, muß nach Parmenter und Seaver⁸⁰ noch ein empirischer Korrekturfaktor von 0.36 angewandt werden. Damit ergibt sich für $\text{NH}(c)$ die Tiefe des zwischen den Molekülen herrschenden Potentials mit 465 K. Dieser Wert ist sehr viel kleiner als der von Hofzumahaus⁴⁴ für $\text{NH}(A)$ angegebene von 2450 K. Die von ihm angegebene Korrelationsgerade für $\text{NH}(A)$ wurde zusätzlich mit in Abb.6.3.1 aufgenommen. Zum Vergleich können auch Werte für $\text{NO}(B^2\Pi)$ ($\epsilon_{\text{NO-NO}}=330\text{ K}$)⁸¹ und $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ ($\epsilon_{\text{OH-OH}}=1170\text{ K}$)⁸² herangezogen werden.

Obwohl der physikalische Hintergrund dieses Modells recht zweifelhaft erscheint, kann die relativ gute Korrelation zur Abschätzung unbekannter Löschquerschnitte benutzt werden. Als Einschränkung ist zu sehen, daß die Korrelation nur für Moleküle mit großen Löschquerschnitten besteht, dann aber Werte liefern kann, die etwa um einen Faktor zwei richtig

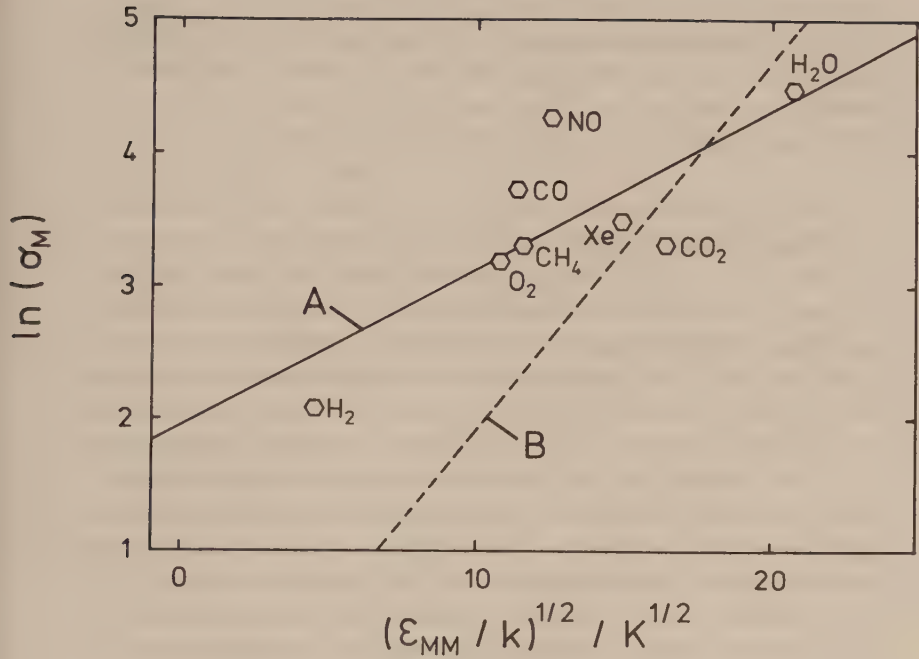


Abb.6.3.1 Parmenter-Seaver-Korrelation für die Löschquerschnitte von $NH(c, v=0)$

Dargestellt sind die Daten für $T_{rot}=300$ K aus Tab.6.2.5 ohne die Löschgase He, Ar, N_2, SF_6 und Kr . Die eingezeichnete Linie entspricht der Korrelationsgeraden.

Zusätzlich gibt die gestrichelte Linie die Korrelation für $NH(A, v=0)$ wieder (siehe Text).

scheinen. Ein solch großer Löschquerschnitt kann zum Beispiel für das Löschen von $\text{NH}(\text{c})$ durch Ammoniak erwartet werden. Die oben gezeigte Korrelationsgerade würde dafür einen Wert von etwa $50 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ergeben. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die negative Temperaturabhängigkeit, die von diesem Modell für β und damit für σ_M vorhergesagt wird. Diese Temperaturabhängigkeit von β wird quantitativ für $\text{OH}(\text{A})$ ⁸² auch experimentell gefunden. Doch wird hier gleichzeitig auch eine Änderung der Konstanten $\ln c$ festgestellt, die mit steigender Temperatur größer wird und damit der Änderung von β entgegenwirkt.

Eine andere Modellvorstellung wurde von Fairchild et al.⁸² entwickelt. Diese Autoren gehen von einem effektiven zwischenmolekularen Potential aus, das elektrostatische Wechselwirkungen (Dipol-, Quadrupol- und Dispersions-Wechselwirkungen) und ein Zentrifugalphotential enthält. Grundlage dieses Modells ist ein Gedankenexperiment, bei dem der eine Stoßpartner mit einer bestimmten Geschwindigkeit an dem anderen vorbeibewegt wird. In dieser Bewegung wird die durch Wechselwirkungen hervorgerufene Ablenkung des Teilchens von seiner ursprünglichen Richtung betrachtet. Als Stoßquerschnitt wird dann der Abstand der beiden Stoßpartner definiert, bei dem das Teilchen in eine Umlaufbahn um das andere Teilchen einschwenkt (orbiting). Auch in diesem Modell wird keine Aussage darüber gemacht, welcher Prozeß danach zwischen den Stoßpartnern abläuft.

Das elektrostatische, zwischenmolekulare Potential $V(r)$ kann nach Fairchild et al. durch die folgende Beziehung erhalten werden. Die einzelnen Parameter C sind in Tab.6.3.1 erläutert.

$$V(r) = - \frac{C_3}{r^3} - \frac{C_4}{r^4} - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_6'}{r^6} \quad \text{Gl.6.3.4}$$

Zur Bestimmung des effektiven Potentials $V_{\text{eff}}(r)$ muß noch das abstoßende Zentrifugalphotential berücksichtigt werden. Dieses Potential wird aus dem Drehimpuls des Systems erhalten, der bei der Bewegung des einen Teilchens um das andere entsteht. Der Drehimpuls kann auf die Anfangsbedingungen des Systems zurückgeführt werden: die kinetische Energie E des Teilchens und den Stoßparameter b . Unter b wird dabei der Abstand der Teilchen im Augenblick der größten Annäherung in Abwesenheit des

Potentials $V(r)$ verstanden.

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{L^2}{2 \mu r^2} \quad ; \quad L = \mu v b$$

μ : reduzierte Masse

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + E \frac{b^2}{r^2} \quad \text{Gl.6.3.5}$$

Tab.6.3.1 Wechselwirkungen im zwischenmolekularen Potential

(es wird dabei angenommen, daß die Orientierung der Teilchen eine maximale Wechselwirkung erlaubt)

Wechselwirkung	Größe ⁸³
Dipol-Dipol	$C_3 = 2 \mu_1 \mu_2$
Dipol-Quadrupol	$C_4 = 3/2 \mu_1 Q_2 + 3/2 \mu_2 Q_1$
Dipol-induzierter Dipol	$C_6 = 2 \mu_1^2 \alpha_2 + 2 \mu_2^2 \alpha_1$
Dispersion	$C_6 = 3/2 \frac{IP_1 \times IP_2}{IP_1 + IP_2} \alpha_1 \alpha_2$

μ : Dipolmoment

α : Polarisierbarkeit

Q : Quadrupolmoment

IP : Ionisierungspotential

Das effektive Potential definiert ein Potentialmaximum (Zentrifugalbarriere) bei einem bestimmten Abstand r_0 , dessen Höhe bei gegebener kinetischer Energie nur vom Stoßparameter b abhängt. Ist dieser Parameter klein genug, so reicht die Energie des Teilchens zur Überwindung der

Zentrifugalbarriere aus und die Teilchen treten in direkten Kontakt. Der Stoßparameter, bei dem die Zentrifugalbarriere genau gleich der kinetischen Energie wird, wird als maximaler Stoßparameter b_0 bezeichnet und zur Berechnung des Stoßquerschnittes benutzt.

$$E = V_{\text{eff}}(r_0)$$

$$\sigma_s(E) = \pi [b_0(E)]^2 \quad \text{Gl.6.3.6}$$

Der thermisch gemittelte Stoßquerschnitt $\sigma_s(T)$ kann dann durch Mittelung über alle energieabhängigen Querschnitte $\sigma_s(E)$ erhalten werden.

$$\sigma_s(T) = (1/kT)^2 \int_0^{\infty} \sigma_s(E) E e^{-E/kT} dE \quad \text{Gl.6.3.7}$$

Die eigentliche Rechnung erfolgt nun in drei Schritten. Als erstes wird iterativ bei gegebener Energie und festem Stoßparameter nach Gl.6.3.5 das Maximum des effektiven Potentials gesucht. Dann wird der Stoßparameter solange geändert, bis dieses Maximum gleich der kinetischen Energie wird. Aus diesem Stoßparameter b_0 wird dann nach Gl.6.3.6 der energieabhängige Stoßquerschnitt $\sigma_s(E)$ berechnet und im letzten Schritt gemäß Gl.6.3.7 über alle möglichen Energien numerisch gemittelt.

Diese Rechnung wurde für die verschiedenen Löschgase durchgeführt. Die verwendeten Molekülparameter und berechneten Stoßquerschnitte sind in Tab.6.3.2 aufgeführt. Sie sind in Abb.6.3.2 als Auftragung der gemessenen gegenüber den berechneten Stoßquerschnitten dargestellt. Da innerhalb dieses Modells nicht jeder Stoß zum Löschen des angeregten Teilchens führen muß, sollten die gemessenen Löschquerschnitte kleiner als die berechneten sein. Abbildung 6.3.2 ist zu entnehmen, daß für die meisten Löschgase eine Löschwahrscheinlichkeit von etwa 0.5 besteht. (Auch in dieser Abbildung sind die niedrigen Löschquerschnitte für He, Ar, N_2 und SF_6 nicht enthalten.) Für $NH(A)^{44}$ wurde eine Löschwahrscheinlichkeit von 0.3 und für $OH(A)^{82}$ von 0.4 bestimmt. Die von Fairchild et al.⁸² durchgeführten Berechnungen ergeben im übrigen Werte

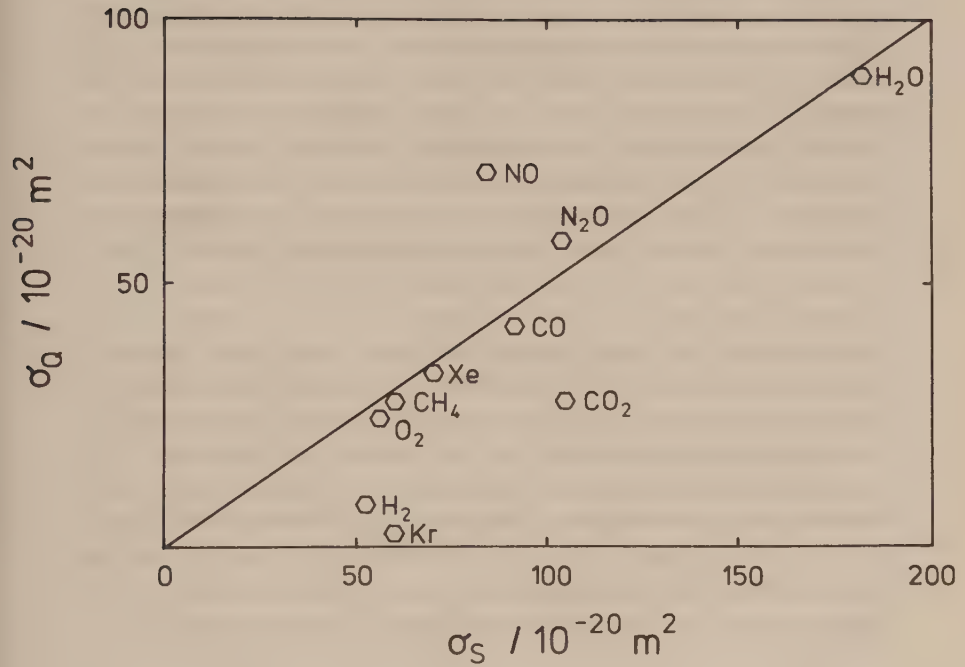


Abb.6.3.2 Korrelation zwischen experimentellen Löschquerschnitten von $\text{NH}(c,v=0)$ und berechneten Stoßquerschnitten nach dem Stoßkomplexmodell

Eingezeichnet sind die Daten für $T_{\text{rot}}=300 \text{ K}$ aus Tab.6.2.5. Die eingetragene Linie entspricht einer Löschwahrscheinlichkeit von $P = 0.5$.

für die berechneten Stoßquerschnitte von OH(A), die etwa 10% über den entsprechenden Werten für NH(c) liegen. Im Rahmen dieses Modells kann also der experimentelle Befund bestätigt werden, daß das Löschverhalten von OH(A) und NH(c) fast gleich ist.

Auch das Stoßkomplexmodell sagt eine negative Temperaturabhängigkeit der Löschquerschnitte vorher, doch ist sie weniger ausgeprägt als beim Parmenter-Seaver-Modell. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Frage, wie sich die Rotation der Stoßpartner auswirkt. Eine Rotation behindert oder verhindert die optimale Ausrichtung der Teilchen zueinander, so daß nicht mehr die maximal möglichen Wechselwirkungen auftreten können. Dadurch wird mit höherer Rotationsquantenzahl der Löschquerschnitt immer kleiner, da für die anisotropen Wechselwirkungen (z.B. Dipol-Dipol usw.) nur noch zeitliche Mittelwerte wirksam sind.

Abschließend kann zu beiden Modellvorstellungen gesagt werden, daß sie für die Vorhersage unbekannter Löschquerschnitte recht nützlich sein können. Man darf aber den physikalischen Hintergrund in beiden Fällen nicht überschätzen. Zum Beispiel werden elektronische Wechselwirkungen (repulsive Potentiale) nicht berücksichtigt, die größer als die benutzten attraktiven Potentiale sein können. Die Modelle gehen weiterhin nicht auf die Frage ein, was im Löschprozeß selbst passiert und was die Endprodukte sind. Zur Beantwortung dieser Fragen ist eine detaillierte Analyse jedes einzelnen Prozesses für sich erforderlich.

Tab.6.3.2 Molekülparameter und berechnete Stoßquerschnitte $\sigma_s(300K)$
für NH(c)

Gas	$\mu_M^a /$ D	$Q_M^c /$ 10^{-30} m^3	$Q_M^a /$ $10^{-26} \text{ esu cm}^2$	IP ^g / eV	$\sigma_s /$ 10^{-20} m^2	$\sigma_Q^h /$ 10^{-20} m^2
He	0.00	0.21 ^e	0.00	24.5	27	0.0004
Ar	0.00	1.64 ^e	0.00	15.8	52	0.001
Kr	0.00	2.48	0.00	14.0	59	2.58
Xe	0.00	4.04 ^e	0.00	12.1	69	32.9
N ₂	0.00	1.76	-1.52	15.6	73	1.64
H ₂	0.00	0.79	0.66	15.4	52	8.01
CO	0.11	1.95	-2.50	14.0	91	41.8
O ₂	0.00	1.60	-0.39	12.1	56	24.2
NO	0.15	1.74 ^e	-1.80	9.3	84	71.6
CO ₂	0.00	2.65	-4.30	13.8	104	27.4
H ₂ O	1.84	1.45 ^d	2.00	12.6	182	88.9
N ₂ O	0.17	3.00	-3.00	12.9	103	58.0
CH ₄	0.00	2.60	0.00	12.6	60	27.3
NH ₃	1.47	2.26	-1.00	10.2	158	
NH(c)	1.70 ^b	1.35 ^f	-1.00 ^f	8.26		

a : Stogryn und Stogryn⁸⁴

b : Huber und Herzberg⁴¹

c : Hirschfelder, Curtiss und Bird⁸³

d : aus der Elektronenpolarisation⁸⁵ $P_e = 3.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

e : Holtermann, Lee und Nanes⁸⁶

f : geschätzt

g : Handbook of Chemistry and Physics²²

h : gemessene Löschquerschnitte aus Tab.6.2.5 für $T_{\text{rot}} = 300 \text{ K}$

6.4 Reaktion von NH(c) mit O_2 , NO und Xe

Die Löschprozesse für das Molekül NH(c,v,J) können in drei Klassen eingeteilt werden :

- Relaxationsprozesse, bei denen sich der Schwingungs- oder Rotationszustand ändert
- 'elektronische' Löschprozesse, bei denen sich nur der elektronische Zustand des NH-Moleküls ändert
- 'chemische' Reaktionen, bei denen Bindungen geknüpft oder gelöst werden; z.B. $NH + HN_3 \rightarrow NH_2 + N_3$

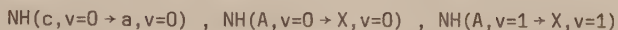
An dieser Stelle sollen einige elektronische Löschprozesse diskutiert werden. Dabei sind besonders Reaktionen interessant, die ausgehend von NH(c) zu NH(A) führen. Beide Zustände können leicht durch ihre Emissionen beobachtet werden, so daß dieses System die einzigartige Möglichkeit bietet, Anfangs- und Endprodukt eines Löschprozesses direkt nachzuweisen. Reaktionen, die zu NH(a) oder NH(b) führen, sind aus experimentellen Gründen in der Photolyse von HN_3 nicht so leicht zu verfolgen, da diese Zustände im Photolyseprozeß selbst mit hoher Ausbeute gebildet werden.

In dieser Arbeit wurden besonders die Reaktionen von NH(c) mit $O_2(X)$ und NO(X) untersucht. Bei Zugabe dieser Gase hat schon Okabe¹⁰ eine Abnahme der NH(c $\rightarrow$ a)-Emission und eine Zunahme der NH(A $\rightarrow$ X)-Emission beobachtet. Die quantitative Analyse dieser Experimente konnte jedoch nicht genau genug erfolgen, da dem Autor nur ungenügende Daten für die Löschgeschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern der beiden Zustände zur Verfügung standen. Die Reaktionen von NH(c) mit anderen Molekülen wie Kr und Xe sind von Kawasaki et al.⁷⁸ in ähnlichen Experimenten behandelt worden. Sie fanden hier jedoch nur eine kleine Übergangswahrscheinlichkeit nach NH(A).

In der Literatur wurden auch schon Reaktionen beschrieben, die von NH(a) und NH(b) ausgehen. Drozdowski et al.⁸⁷ berichten von der Reaktion $NH(a) + O_2(X)$, die zu NH(X) und $O_2(a)$ führt. Presser et al.⁸⁸ behandeln in ihrer Arbeit die Reaktion von NH(b) und O_2 in der Photolyse von HNCN mit einer VUV-Blitzlampe. Diese Autoren kommen jedoch zu dem Schluß, daß der Sauerstoff durch den Photolyseblitz zuerst elektronisch angeregt wird. Diese energiereichen Sauerstoffmoleküle können dann ihrer Energie in der Reaktion $NH(b) + O_2(a) \rightarrow NH(A) + O_2(X)$ weitergeben.

Für die Untersuchung des Reaktionstyps $\text{NH}(\text{c}) + \text{M} \longrightarrow \text{NH}(\text{A}) + \text{M}'$ wurde in der vorliegenden Arbeit eine Vorgehensweise entwickelt, die es ermöglichte, durch einfache Experimente sowohl qualitative (Veränderung der Rotations- oder Schwingungsverteilungen) als auch quantitative (Effizienz der Reaktion) Aussagen zu treffen. Dazu wurde eine Mischung des zu untersuchenden Gases und HN_3 mit dem ArF-Excimerlaser photolysiert und ein Spektrum der Emissionen im Bereich 324 nm bis 348 nm aufgenommen. Der HN_3 -Druck betrug in allen Experimenten etwa 0.13 Pa, so daß Reaktionen der Photolyseprodukte mit HN_3 zu vernachlässigen sind.

Typische Spektren sind in Abb.6.4.1 bei der Zugabe steigender Mengen O_2 zu sehen. Spektrum A zeigt das Ergebnis in reiner HN_3 . Es sind drei Emissionen zu beobachten :



Das Intensitätsverhältnis der Emissionen ist in diesem Fall durch die Quantenausbeuten der Zustände $\text{NH}(\text{c}, v=0)$, $\text{NH}(\text{A}, v=0)$ und $\text{NH}(\text{A}, v=1)$, durch Löschprozesse und durch die Prädissoziation von $\text{NH}(\text{c}, v=0)$ genau festgelegt (siehe Kap.5.5.2 und 5.5.3). Bei Zugabe von O_2 ändert sich dieses Intensitätsverhältnis sehr stark. Mit steigendem O_2 -Druck nimmt der Anteil der $\text{NH}(\text{A}, v)$ -Emissionen an der Gesamtfluoreszenz immer mehr zu. Außerdem ist eine neue Emission zu erkennen, die dem Q-Zweig des Übergangs $\text{NH}(\text{A}, v=2 \rightarrow X, v=2)$ entspricht.

Ähnliche Spektren wurden für alle in Tab.6.4.1 aufgeführten Gase aufgenommen. Der Druck des zugemischten Gases war dabei mit Hilfe der Daten aus Tab.6.2.5 jeweils so berechnet, daß die Lebensdauer von $\text{NH}(\text{c})$ unter Reaktionsbedingungen etwa 200 ns betrug. Diese Bedingung wurde deshalb gewählt, weil damit etwa die Hälfte der im Photolyseprozeß entstandenen $\text{NH}(\text{c}, v=0)$ -Moleküle an der Reaktion teilnehmen und gelöscht werden. Höhere Drücke des Löschgases wurden vermieden, da die Analyse der Experimente durch das Intensitätsverhältnis der Singulett- und Triplettmissionen erfolgen sollte. Nur im Fall von O_2 , NO und Xe war eine deutliche Erhöhung der $\text{NH}(\text{A})$ -Emissionen zu erkennen. Die Emission $\text{NH}(\text{A}, v=2 \rightarrow X, v=2)$ wurde jedoch ausschließlich im Beisein von O_2 gefunden.

Es wurde schon in Kap.6.2 und 6.3 darauf hingewiesen, daß die Löschgeschwindigkeitskonstanten für $\text{NH}(\text{A})$ deutlich niedriger liegen als die für $\text{NH}(\text{c})$. Auch ein solches geringeres Löschen könnte aber eine Vergrö-

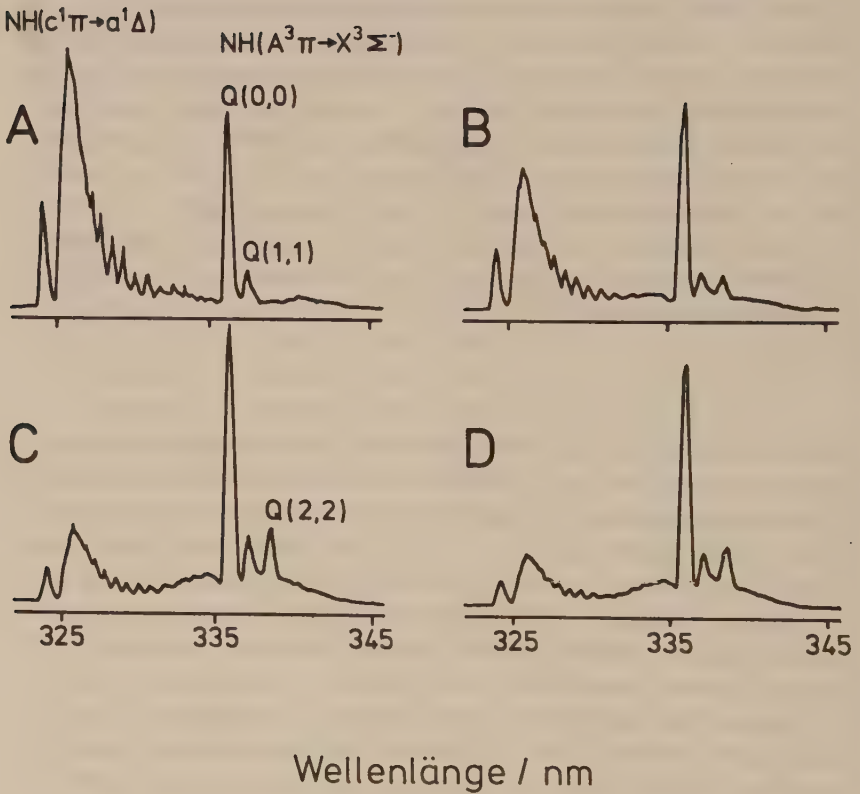


Abb.6.4.1 Emissionen im Bereich 325 nm - 345 nm bei Zugabe steigender Mengen an Sauerstoff

A : kein O_2

B : 13 Pa O_2

C : 53 Pa O_2

D : 106 Pa O_2

spektrale Auflösung : 0.4 nm

Die absoluten Intensitäten der Spektren sind nicht miteinander vergleichbar.

Berung des NH(A) -Anteils an der Gesamtfluoreszenz hervorrufen. Für eine genaue Analyse reichen die oben beschriebenen, qualitativen Ergebnisse also nicht aus.

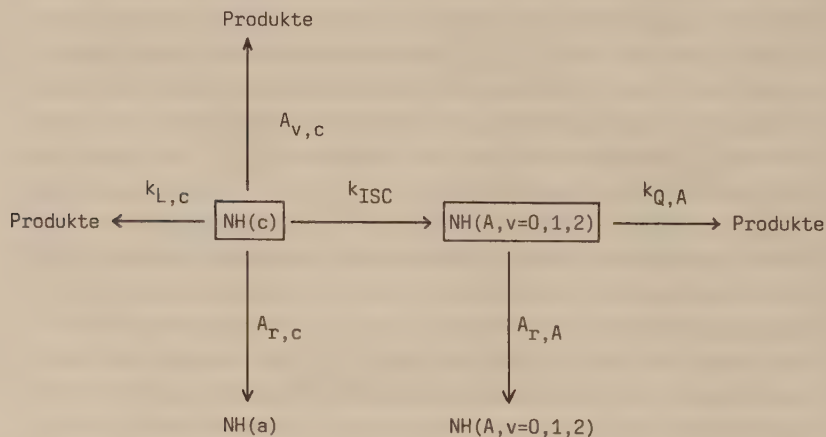
Da die Emissionen des Singulett- und des Triplettsystems ineinanderlaufen, ist die übliche Auswertung der Intensitäten nicht möglich. Zur Ermittlung des Intensitätsverhältnisses wurden deshalb im Rechner alle beteiligten Emissionen getrennt simuliert (siehe Kap.3.3). Diese berechneten Einzelspektren wurden dann mit wechselnden Faktoren multipliziert und danach zu einem Gesamtspektrum zusammengesetzt. Dieses Gesamtspektrum wurde dann mit dem Plotter ausgezeichnet, über das gemessene Spektrum gelegt und verglichen. Die Faktoren für das Zusammensetzen wurden solange geändert, bis Simulation und Experiment übereinstimmten. Die Genauigkeit dieser Technik (envelope-technic) kann aus der Erfahrung abgeleitet werden, daß schon die Änderung eines Faktors um 5% zu einer deutlichen Abweichung zwischen Simulation und Experiment führte. Nachdem diese Versuche zu einer guten Übereinstimmung geführt hatten, wurden die für das Zusammensetzen benutzten Einzelspektren im Rechner integriert und daraus das Intensitätsverhältnis I_C/I_A erhalten. Hierbei bedeutet I_C die Gesamtintensität der Singulett- und I_A die Gesamtintensität der Triplett-Emission.

Als weitere Informationen wurden aus diesem Vergleich zwischen Simulation und Experiment noch die Schwingungs- und Rotationsverteilungen der betrachteten Zustände erhalten, die als Eingangsparameter für die Simulationen dienten. Für $\text{NH}(c,v=0)$ ließ sich dabei die Form der Emission immer mit einer Rotationstemperatur von 800 K beschreiben. Dies deutet darauf hin, daß bei den zugesetzten Löschgasen der Löschprozeß schneller abläuft als der Relaxationsprozeß. Diese Aussage gilt natürlich nicht für die Fälle, bei denen zusätzlich ein großer Überschuß an Ar zugemischt wurde. Bei diesen Experimenten ließen sich alle Emissionen mit einer Rotationstemperatur von 300 K berechnen.

Auch die Emission $\text{NH}(A,v=0 \rightarrow X,v=0)$ konnte in den meisten Fällen mit der Rotationstemperatur beschrieben werden, die für den Photodissoziationsprozeß charakteristisch ist ($T_{\text{rot}}=3000 \text{ K}$). Eine Ausnahme bildeten nur O_2 und NO . Bei Zugabe steigender Mengen O_2 mußte die Rotationstemperatur immer weiter erniedrigt werden. Für NO galt genau das Gegenteil. Für 53 Pa O_2 wurden 1500 K und für 19 Pa NO 4000 K benutzt. Die Rotationstemperatur der Übergänge $\text{NH}(A,v=1 \rightarrow X,v=1)$ und $\text{NH}(A,v=2 \rightarrow X,v=2)$

konnte nicht genau festgestellt werden, da von diesen Emissionen praktisch nur der Q-Zweig zu sehen ist. Die Form des Q-Zweiges ist aber bei der benutzten spektralen Auflösung nicht empfindlich gegenüber einer Änderung der Rotationstemperatur. Deshalb wurde für die Simulation dieser Emissionen einheitlich 1000 K verwendet. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß die Schwingungsverteilung von $\text{NH}(\text{A})$ praktisch immer gleich war. Selbst im Fall der überproportionalen Erhöhung der Triplett-Emission im Beisein von Xe wurde für das Verhältnis $\text{NH}(\text{A}, v=0)$ zu $\text{NH}(\text{A}, v=1)$ immer ein Wert von 85/15 gefunden.

Den experimentell festgestellten Intensitätsverhältnissen wurden für die Interpretation berechnete Intensitätsverhältnisse gegenübergestellt. Für die Berechnung diente das folgende kinetische Modell :



$k_{\text{Q}, \text{c}}$: Löschkonstante für $\text{NH}(\text{c})$; $k_{\text{Q}, \text{c}} = k_{\text{L}, \text{c}} + k_{\text{ISC}}$

$k_{\text{L}, \text{c}}$: Löschkonstante für $\text{NH}(\text{c})$ ohne Reaktion $\text{NH}(\text{c}) \rightarrow \text{NH}(\text{A})$

k_{ISC} : Geschwindigkeitskonstante für inter-system-crossing

$k_{\text{Q}, \text{A}}$: Löschkonstante für $\text{NH}(\text{A})$

A_{R} : Abstrahlrate

$A_{\text{V}, \text{c}}$: Verlustrate aus Prädisssoziation und Abstrahlung in anderen Übergängen ; $A_{\text{V}} = A_{\text{d}} + A_{01} + A_{\text{cb}}$

τ_c : Lebensdauer $\text{NH}(c, v=0)$; $\tau_c^{-1} = k_{Q,c}[Q] + \sum A_{r,ca} + A_{v,c}$
 τ_A : Lebensdauer $\text{NH}(A, v=0)$; $\tau_A^{-1} = k_{Q,A}[Q] + \sum A_{r,A}$
 $I(t)$: Fluoreszenzintensität

Für das Verschwinden von $\text{NH}(c)$ sind dabei vier Prozesse verantwortlich : Abstrahlung im betrachteten Übergang ($A_{r,c}$), Prädissoziation ($A_{v,c}$, hier zusammen mit Abstrahlung an anderen Wellenlängen), und zwei Löschprozesse (k_{ISC} und $k_{L,c}$). Einer dieser Löschprozesse für $\text{NH}(c)$ ist gleichzeitig eine Bildungsreaktion für $\text{NH}(A)$. Die in Kap.6.2 für $\text{NH}(c)$ bestimmten Löschkonstanten k_Q setzen sich also aus zwei Anteilen zusammen, $k_{L,c}$ und k_{ISC} .

Das obige Reaktionsschema läßt sich durch das folgende Differenzialgleichungssystem beschreiben. Durch Lösung dieser Gleichungen besteht die Möglichkeit, bei Kenntnis aller Geschwindigkeitskonstanten das gewünschte Intensitätsverhältnis zu berechnen.

$$d[\text{NH}(c)]/dt = -\tau_c^{-1} [\text{NH}(c)]$$

$$[\text{NH}(c)] = [\text{NH}(c)]_0 e^{-t/\tau_c}$$

$$I_c(t) = A_{r,c} [\text{NH}(c)] \quad \text{Gl.6.4.1}$$

$$d[\text{NH}(A)]/dt = k_{ISC} [\text{NH}(c)] - \tau_A^{-1} [\text{NH}(A)]$$

$$[\text{NH}(A)] = [\text{NH}(A)]_0 e^{-t/\tau_A} + \frac{k_{ISC} [\text{NH}(c)]_0}{\tau_A^{-1} - \tau_c^{-1}} \cdot (e^{-t/\tau_c} - e^{-t/\tau_A})$$

$$I_A(t) = A_{r,A} [\text{NH}(A)] \quad \text{Gl.6.4.2}$$

Die Gleichungen 6.4.1 und 6.4.2 beschreiben den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensitäten der beiden Emissionen. Aus ihnen können wie zuvor die vom Meßgerät empfangenen integralen Intensitäten I_C und I_A durch Integration in den vom Meßtor festgelegten Grenzen t_a und t_e erhalten werden.

$$I_C = [NH(c)]_0 F_{gate,c} \quad \text{Gl.6.4.3}$$

$$I_A = [NH(A)]_0 F_{gate,A} + \frac{k_{ISC}[NH(c)]_0}{\tau_A^{-1} - \tau_C^{-1}} \cdot \left[\frac{A_{r,A}}{A_{r,c}} \cdot F_{gate,c} - F_{gate,A} \right]$$

Gl.6.4.4

$$\text{mit } F_{gate} = A_r \tau \left(e^{-t_a/\tau} - e^{-t_e/\tau} \right)$$

Nach Gl.6.4.3 und 6.4.4 lassen sich die gewünschten Intensitätsverhältnisse I_C/I_A berechnen. Die benötigten Löschquerschnitte für $NH(c)$ und $NH(A)$ wurden Tab.6.2.5 entnommen. Für die Strahlungslebensdauer von $NH(A, v=0)$ wurde ein Wert von 423 ns⁴⁷ benutzt. Weil der Anteil der höheren Schwingungsquanten von $NH(A)$ an der gesamten Triplett-Emission nicht größer als 30 % ist und erwartet werden kann, daß die kinetischen Daten von $NH(A, v=1,2)$ sich nicht besonders von denen für $NH(A, v=0)$ unterscheiden, wurden für die Zustände $NH(A, v=1,2)$ die gleichen Werte wie für $NH(A, v=0)$ verwendet. Für die Lebensdauer und Prädissoziation von $NH(c)$ wurden aus Tab.9.1.1 mittlere Werte von $A_r = 1.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ und $A_d = 0.95 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ bestimmt und eingesetzt. Mit Hilfe dieser Daten und den eingestellten Meßbedingungen wurden für die eingesetzten Gase dann jeweils Intensitätsverhältnisse für die folgenden Annahmen berechnet :

- keine Reaktion von $NH(c)$ zu $NH(A)$; Schlußfolge : $k_{L,c} = k_Q$, $k_{ISC} = 0$
- der Löschprozeß besteht aus der Reaktion von $NH(c)$ zu $NH(A)$;

Folge : $k_{ISC} = k_Q$, $k_{L,c} = 0$

Diese berechneten Intensitätsverhältnisse I_C/I_A sind zusammen mit den experimentell bestimmten in Tab.6.4.1 eingetragen.

Tab.6.4.1 Meßergebnisse und Rechnungen zur Interpretation der Reaktion



($P(\text{HN}_3)=0.13$ Pa für alle Messungen)

Gas	Druck / Pa	Messung	I_C / I_A	
			Rechnung $k_{L,c}=k_Q$	$k_{ISC}=k_Q$
HN ₃	0.13	2.50	-	-
CO	24.6	1.86	1.78	0.64
CO ₂	85.1	1.70	1.63	0.67
CH ₄	55.9	1.63	1.63	0.52
Kr ^c	865	1.50 ^a	1.70	0.59
N ₂ O ^d	39.9	0.67	1.27	0.39
Xe	26.6	0.35	1.94	0.89
Xe	69.0	1.08 ^b	1.33	0.41 (in 13 kPa Ar)
NO	19.3	0.49	1.38	0.49
O ₂	14.1	1.27	2.13	1.33
O ₂	26.6	0.92	1.86	0.89
O ₂	53.2	0.45	1.33	0.43
O ₂	53.2	0.39	1.17	0.35 (in 21 kPa Ar)

I_C : integrale Intensität der Emission NH(c,v=0 → a,v=0)

I_A : integrale Intensität der Emission NH(A,v=0,1,2 → X,v=0,1,2)

a : Meßwert entspricht etwa 8 % ISC

b : Meßwert entspricht etwa 10 % ISC

c : $k_Q(\text{NH(A),Kr}) = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; Kawasaki et al.⁷⁸

d : $\sigma_Q(\text{NH(A),N}_2\text{O},1400\text{K}) = 2.8 \times 10^{-20} \text{ m}^2$; Garland et al.⁸⁹

Annahme : der Löschquerschnitt ist temperaturunabhängig

Bei dem Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Intensitätsverhältnissen in Tab.6.4.1 kann man die betrachteten Löschgase in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt die Gase CO , CO_2 , CH_4 und Kr . Bei ihnen lassen sich die Meßdaten recht gut durch die Rechnungen beschreiben, die unter der Annahme $k_{L,c}=k_Q$ durchgeführt wurden. Der Löschprozeß mit diesen Gasen führt also nicht zu NH(A) . Die geringe Abweichung zwischen Rechnung und Messung bei Kr , die am Rande der Meßgenauigkeit liegt, deutet auf eine inter-system-crossing-Wahrscheinlichkeit von etwa 8 % hin. Ein ähnlicher Wert (6.1 %) wird auch von Kawasaki et al.⁷⁸ berichtet.

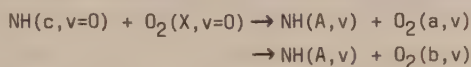
Die zweite Gruppe besteht aus den Gasen NO und O_2 . Hier wird eine fast 100 %-ige Wahrscheinlichkeit für den inter-system-crossing-Prozeß gefunden. Eine Interpretation dieses Ergebnisses kann sich auf die folgende Argumentation stützen : in der Reaktion dieser Gase mit NH(c) kann der Gesamtspin erhalten bleiben, falls als Produkt NH(A) gebildet wird. Bei allen anderen Löschgasen besteht diese Möglichkeit nicht, da sie einen Singulett-Grundzustand besitzen. Eine weitere Argumentation beruht auf einer möglichen Energieresonanz in diesen Reaktionen. Diese Resonanzenergien sind für verschiedene Reaktionsmöglichkeiten ausgerechnet und in Tab.6.4.2 und 6.4.3 aufgelistet worden. Die Energien der verschiedenen O_2 - und NO -Zustände wurden dabei der Literatur⁴¹ entnommen. Die besten Resonanzen sind unterstrichen. Sie bestehen für die Reaktionen

$$\begin{aligned} \text{NH(c,v=0)} + \text{O}_2(\text{X,v=0}) &\longrightarrow \text{NH(A,v=0,1,2)} + \text{O}_2(\text{a,v=4,2,0}) \\ \text{und } \text{NH(c,v=0)} + \text{O}_2(\text{X,v=0}) &\longrightarrow \text{NH(A,v=0)} + \text{O}_2(\text{b,v=0}) \end{aligned}$$

Für NO bestehen keine so ausgeprägten Resonanzen. Für die Reaktion von NH(c) mit O_2 sind die energetischen Verhältnisse zusätzlich in Form eines Energieniveauschemas in Abb.S.4.2 dargestellt. Dieses Schema macht die gefundene Vibrationsanregung von NH(A) in der Reaktion von NH(c) mit O_2 plausibel. Eine quantitative Auswertung der Vibrationsanregung ergibt unter Berücksichtigung der im Photodissoziationsprozeß gebildeten Mengen von NH(A,v=0) und NH(A,v=1) die folgenden relativen Bevölkerungen :

$$\text{NH(A,v=0)} : \text{NH(A,v=1)} : \text{NH(A,v=2)} = 0.64 : 0.12 : 0.24$$

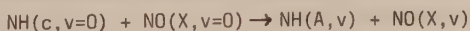
Diese relativen Bevölkerungen spiegeln genau die Reihenfolge der besten Resonanzenergien für $\text{O}_2(\text{a})$ wieder. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang , daß diese Reaktionen leicht endotherm sind. Ein geringer Energiebetrag wird somit benötigt und könnte der Rotationsenergie der Edukte entstammen. Mit dieser Argumentation erscheint auch die Löschge-

Tab.6.4.2 Resonanzenergien (in cm^{-1}) der Reaktionen

(Eine negative Energie bedeutet hier einen Energieüberschuß)

NH(A)	O ₂ (a)					O ₂ (b)	
	v=0	1	2	3	4	0	1
v=0	-5686	-4202	-2743	-1320	<u>87</u>	<u>-447</u>	958
1	-2652	-1168	<u>291</u>	1714	3121	2587	3992
2	<u>185</u>	1669	3128	4551	5958	5424	6829
3	2824	4308	5767	7190	8597	8063	9468

Tab.6.4.3 Resonanzenergien der Reaktion



NO(X)	NH(A)				
	0	1	2	3	4
0	-13568	-10534	-7697	-5058	-2615
1	-11692	-8658	-5821	-3182	<u>-739</u>
2	-9844	-6810	-3973	-1334	1109
3	-8024	-4990	-2153	<u>486</u>	2929
4	-6233	-3199	<u>-362</u>	2277	4720
5	-4468	-1434	1403	4042	6485
6	-2732	<u>-302</u>	3139	5778	
7	-1024	2010	4847	7486	
8	<u>656</u>	3690	6527	9166	

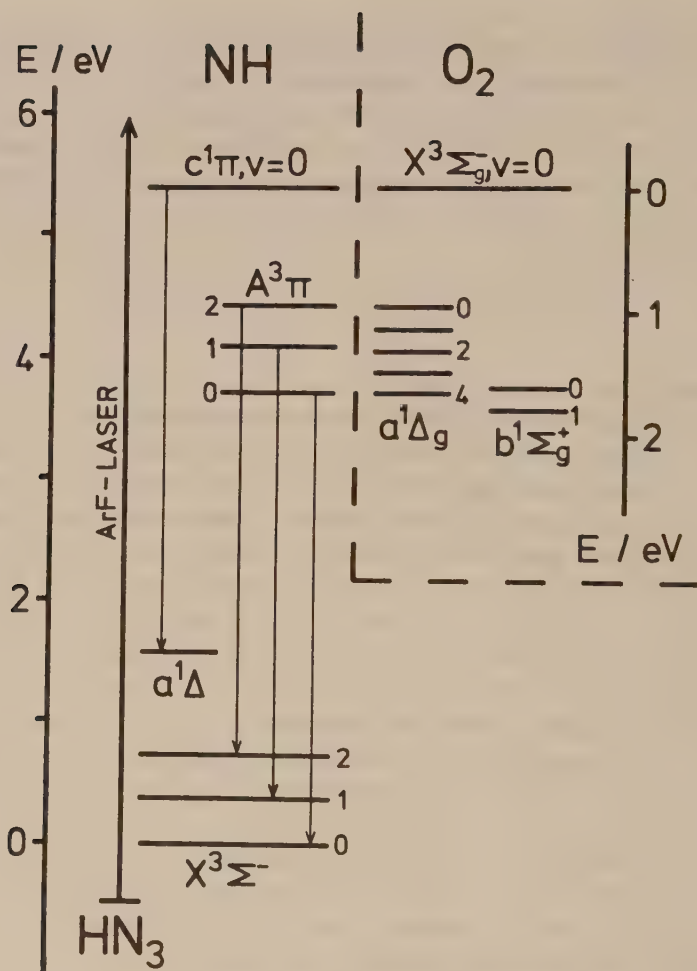


Abb.6.4.2 Energieschema der für die Reaktion $\text{NH}(c) + \text{O}_2(X)$ wichtigen Zustände der Reaktionspartner

Die Energieachse der O_2 -Zustände verläuft zur Veranschaulichung der Resonanzen umgekehrt. Als Nullpunkt für O_2 wurde die Energie von $\text{NH}(c, v=0)$ ausgewählt.

Zusätzlich eingezeichnet sind die Emissionen von $\text{NH}(c)$ und $\text{NH}(A)$, die in Abb.6.4.1 zu sehen sind.

schwindigkeitskonstante von O_2 , die für eine energiereichere Rotationsverteilung von $NH(c)$ größer ist, in einem anderen Licht. Hier bestand ja eine deutliche Diskrepanz zu dem Verhalten der anderen Löschgase (siehe Kap.6.2 und 6.3). Die gleiche Argumentation gilt auch für die Reaktion mit NO . Auch sie ist für das experimentell bestimmte Hauptprodukt $NH(A,v=0)$ endotherm. Die Reaktionen von $NH(c)$ mit NO zu $NH(A,v>0)$ sind demgegenüber leicht exotherm. In den experimentell bestimmten Spektren sind diese Zustände jedoch trotz besserer Resonanz nicht so stark vertreten wie $NH(A,v=0)$. Auch diese Überlegung weist vielleicht darauf hin, daß die Reaktion von $NH(c)$ mit O_2 hauptsächlich zu $O_2(a,v=4,2,0)$ führt und nicht in einem exothermen Prozeß zu $O_2(b,v=0)$.

Das kinetische Verhalten von $NH(c)$ im Beisein von O_2 wurde neben der spektroskopischen Meßmethode auch zeitaufgelöst mit dem Transientenrekorder untersucht. Eine dieser gemessenen Lebensdauerkurven von $NH(A,v=0)$ ist in Abb.6.4.3 zu sehen. Zusätzlich sind hier berechnete Zeitverläufe unter der Annahme, daß kein inter-system-crossing stattfindet (gestrichelte Linie), und dem Fall für 100 % inter-system-crossing (durchgezogene Linie, berechnet nach Gl.6.4.2) mit eingezeichnet. Es wird deutlich, daß sich auch der Zeitverlauf der Emission quantitativ unter der Annahme von 100% inter-system-crossing beschreiben läßt. Abbildung 6.4.4 zeigt die Abb.6.4.3 entsprechenden experimentellen und simulierten Spektren.

Die dritte Gruppe der Löschgase, bestehend aus Xe und N_2O , zeigt ein von den anderen abweichendes Verhalten. Für Xe wird eine Intensitätserhöhung der $NH(A)$ -Emission gefunden, die um einen Faktor drei bis fünf zu groß ist, um durch eine Reaktion von $NH(c)$ zu $NH(A)$ erklärt werden zu können. Diese Intensitätserhöhung geht jedoch im Beisein großer Mengen Ar sehr stark zurück. Dies ist deutlich in Abb.6.4.5 zu sehen. Es bleibt ein Intensitätsverhältnis I_c/I_A übrig, das durch etwa 10 % inter-system-crossing zu erklären ist. Kawasaki et al.⁷⁸ haben für Xe einen Wert von 13 % bestimmt. Die Signalerhöhung im Falle O_2 bleibt von der Zugabe von Ar unberührt (siehe Tab.6.4.1).

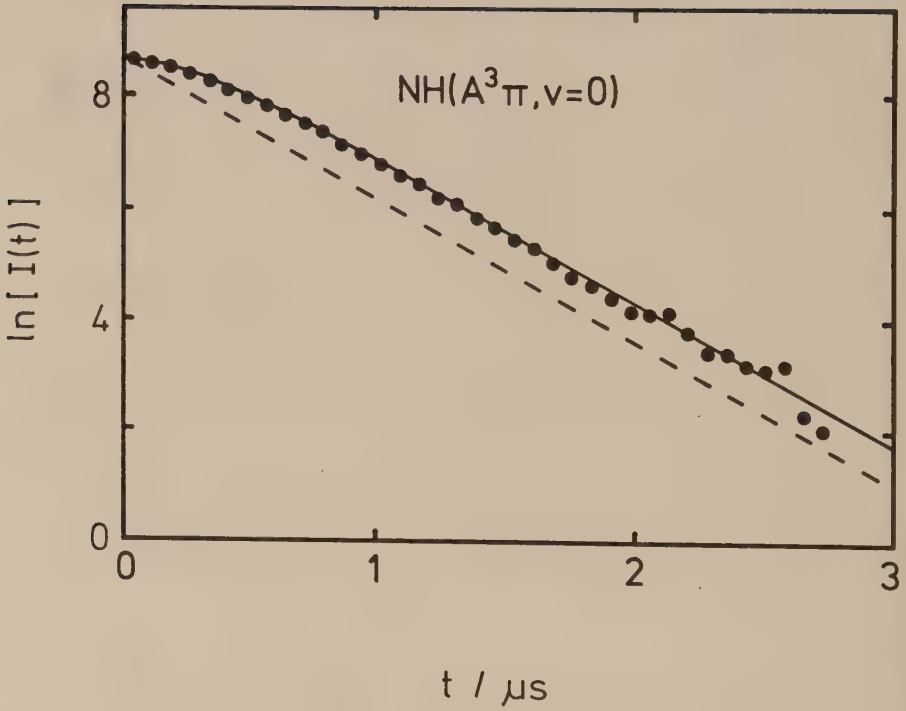


Abb.6.4.3 zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität der Emission $\text{NH}(A, v=0 \rightarrow X, v=0)$ in der ArF-Laserphotolyse von HN_3 bei Zugabe von O_2

$P(\text{O}_2) = 53 \text{ Pa}$; Beobachtungswellenlänge : $336.0 \pm 0.4 \text{ nm}$

durchgezogene Linie : erwarteter Verlauf bei $k_{\text{ISC}} = k_{\text{Q}}$

gestrichelte Linie : erwarteter Verlauf bei $k_{\text{ISC}} = 0$

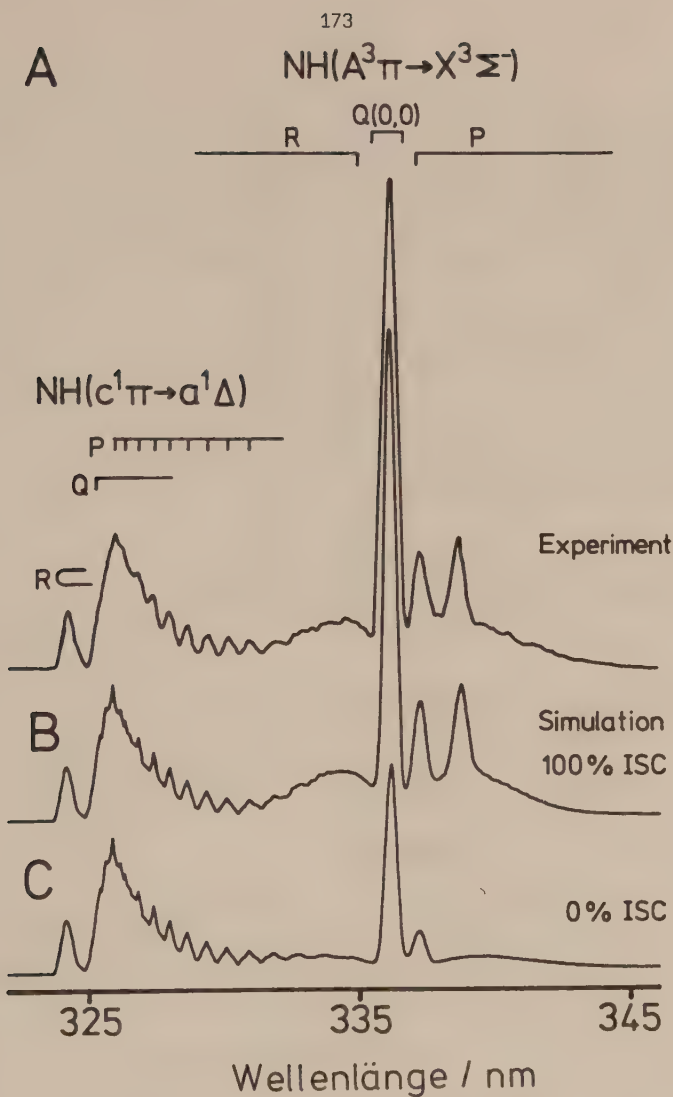


Abb.6.4.4 Emissionen im Wellenlängenbereich 325 nm - 345 nm bei Zugabe von Sauerstoff

$P(O_2)$: 53 Pa ; spektrale Auflösung : 0.4 nm

A : experimentelles Spektrum, entspricht Abb.6.4.1C

B : Simulation unter der Annahme $k_{ISC} = k_Q$

C : Simulation unter der Annahme $k_{ISC} = 0$

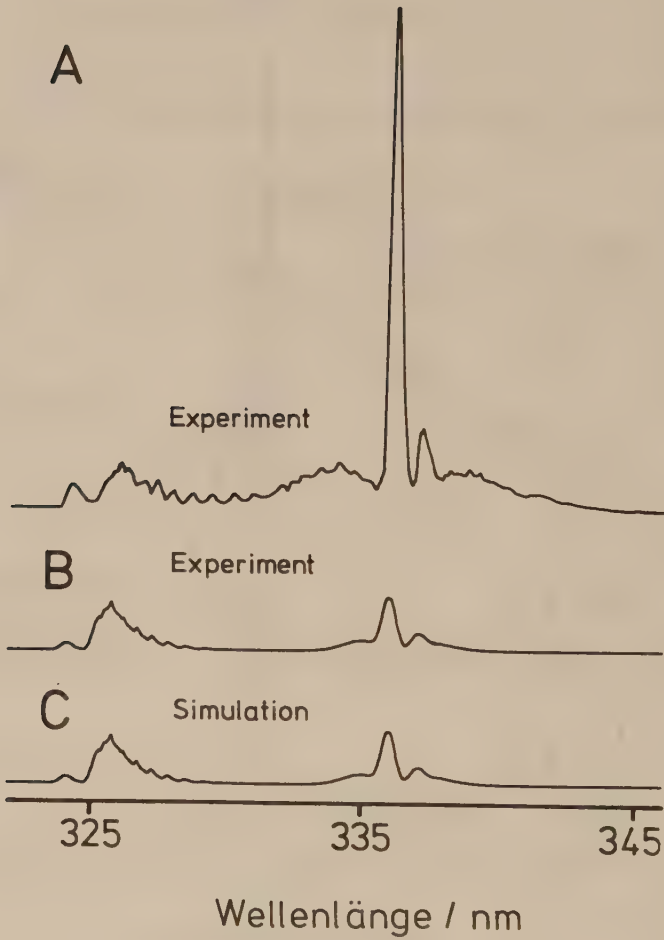


Abb.6.4.5 Emissionen im Wellenlängenbereich 325 nm - 345 nm bei Zugabe von Xe

A : $P(\text{Xe}) = 60 \text{ Pa}$

B : $P(\text{Xe}) = 69 \text{ Pa}$, $P(\text{Ar}) = 13 \text{ kPa}$

C : Simulation von Spektrum B

spektrale Auflösung : 0.4 nm

Um diesen Sachverhalt für Xe weiter zu klären, wurde ein Experiment mit der halben Photolyselaserenergie unternommen. Die Intensitätserhöhung der Triplett-Emission blieb jedoch davon unbeeinflusst. Der Vorläufer dieser Intensitätserhöhung muß deshalb wie NH(c) in einem Einphotonenprozeß entstehen. Zusammenfassend muß dieser Vorläufer die folgenden Bedingungen erfüllen :

- er muß durch einen Ein-Photonenprozeß aus HN_3 gebildet werden,
- er muß in der Reaktion mit Xe in NH(A) übergehen,
- er muß durch Ar gelöscht werden können,
- eine Anregung von Xe-Atomen durch den Photolyselaser kommt wegen des viel zu kleinen Absorptionsquerschnittes⁹⁸ von Xe bei 193 nm nicht in Frage (bei 193 nm ist nur eine Zweiphotonenabsorption für Xe möglich⁹⁸),
- eine Reaktion von Photolysebruchstücken (oder von Komplexen der Bruchstücke mit Xe) mit HN_3 ist wegen der geringen HN_3 -Konzentration auszuschließen,
- es kann sich nicht um NH(c) handeln.

Alle diese Bedingungen scheinen nur durch schwingungsmäßig angeregte NH(a) - oder NH(b) -Moleküle zu erfüllen zu sein. Aus energetischen Gründen käme hierfür etwa NH(b,v=3) in Frage, für das eine recht gute Resonanz von wenigen hundert Wellenzahlen besteht. Um aber die Größe der Intensitätserhöhung der Triplett-Emission zu erklären, müßte die Schwingungstemperatur von NH(b) mehr als 3000 K betragen. In der Photolyse von HN_3 wurde aber nicht einmal NH(b,v=1) gefunden (Kap.5.3.2). Dies könnte jedoch ein Meßeffekt, beruhend auf der unbekannten Übergangswahrscheinlichkeit $\text{NH(c,v=0} \leftarrow \text{b,v=1)}$, sein. Insgesamt gesehen bleibt die Antwort nach dem Vorläufer der großen Signalerhöhung der Triplett-Emission im Falle der Zugabe von Xe also rein spekulativ. Ähnliche Experimente wurden auch für N_2O durchgeführt. Hier konnte die Signalerhöhung der Triplett-Emission durch die Zugabe von Ar ganz unterdrückt werden. Auch hier bleibt die Frage nach dem Vorläufer ungeklärt.

An dieser Stelle möchte ich noch die $\text{NO(B}^2\Pi, v=7 \leftarrow \text{X}^2\Pi, v=13)$ -Emission erwähnen, die im Fall der Zugabe von NO bei etwa 338 nm zu beobachten war. Diese Emission entsteht bei der ArF-Laserphotolyse⁸¹ von NO und wurde unter Meßbedingungen durch Messung der NO-Fluoreszenzfläche in reinem NO berücksichtigt.

6.5 Das zeitliche Verhalten der $\text{NH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ -Emission

Für die Bildung von $\text{NH}(\text{A})$ -Radikalen konnte in Kap.5.1 gezeigt werden, daß es sich sowohl in der ArF - als auch in der KrF -Laserphotolyse von HN_3 um einen Primärprozeß handelt. Diese Aussage gilt jedoch nur für Drücke kleiner 0.3 Pa. Die $\text{NH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ -Emission folgt hier direkt (ohne Anstiegszeit) dem Photolyselaser und zeigt ein einfach exponentielles Verhalten. Bei steigendem HN_3 -Druck verlängert sich zunächst die $\text{NH}(\text{A})$ -Lebensdauer. Bei weiterer Druckerhöhung läßt sich die Lebensdauerkurve dann nicht mehr durch eine einfache Exponentialfunktion beschreiben. Ein typisches Beispiel ist in Abb.6.5.1A für einen HN_3 -Druck von 13.3 Pa zu sehen. Die Intensität der Emission steigt zuerst an, geht über ein Maximum und schwenkt dann langsam in ein exponentielles Verhalten ein.

Die gemessene Lebensdauerkurve für den gleichen HN_3 -Druck von 13.3 Pa, jedoch unter Zugabe von 1.1 kPa Ar ist in dieselbe Abbildung (Kurve B) eingetragen. Das zeitliche Verhalten der $\text{NH}(\text{A})$ -Emission läßt sich unter diesen Bedingungen durch zwei einfach exponentielle Funktionen mit unterschiedlicher Lebensdauer beschreiben. Die Auswertung dieser Kurve erfolgte so, daß zuerst die Lebensdauer und Anfangsintensität der langsamen Komponente im hinteren Teil der Kurve bestimmt wurde. Danach wurde eine durch diese Parameter definierte Exponentialfunktion von der gemessenen Lebensdauerkurve abgezogen. Es blieb nur noch die nun ungestörte schnelle Komponente der Emission übrig, deren Lebensdauer jetzt sehr gut bestimmt werden konnte (Abb.6.5.2).

Die Auswertung der Lebensdauern der schnellen Komponente in Abhängigkeit vom HN_3 -Druck, jedoch bei konstantem Ar-Druck von 1.1 kPa ergab eine Lebensdauer für $\text{P}(\text{HN}_3)=0$ von $\tau_0 = 445 \pm 50$ ns und eine Geschwindigkeitskonstante von $\text{NH}(\text{A})$ mit HN_3 von $[4.1 \pm 0.5] \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Es kann wegen des hohen Ar-Druckes angenommen werden, daß diese Werte für $\text{NH}(\text{A})$ mit einer Rotationsverteilung von 300 K gelten. Wegen des geringen Löschquerschnittes für Ar (Tab.6.2.5) sollten die gemessenen Lebensdauern ansonsten von Ar unbeeinflusst sein. Die Form der Lebensdauerkurven der schnellen Komponente und die gemessenen Lebensdauern zeigen, daß es sich hier um den Primärprozeß der Bildung von $\text{NH}(\text{A})$ handelt. Da vermutet werden muß, daß die Form der Lebensdauerkurve der langsamen Komponente kurz hinter dem Photolyselaser eine Anstiegszeit beinhaltet, wird hier durch einfaches Abziehen einer Exponentialfunktion (Abb.6.5.2)

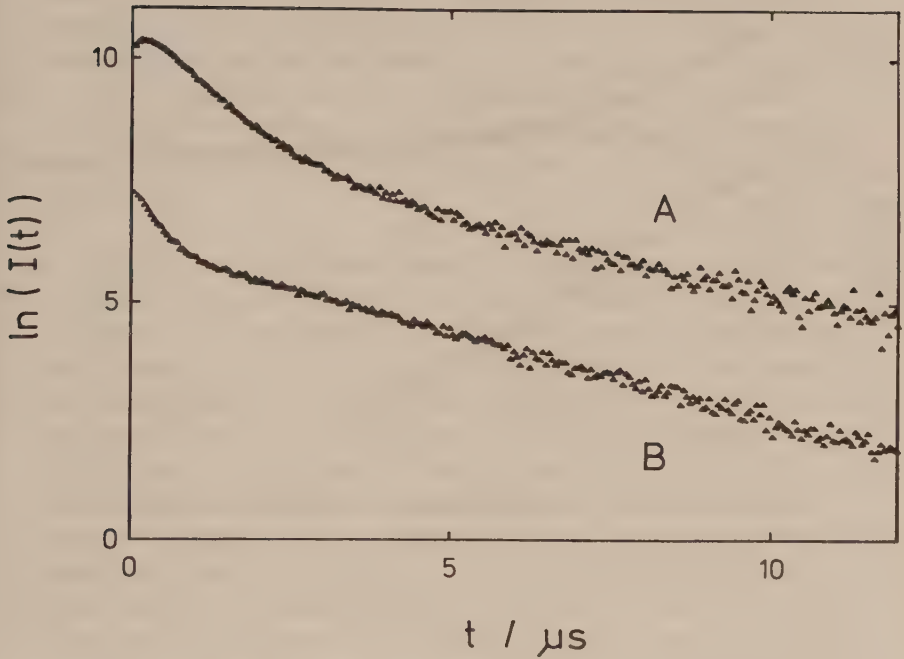


Abb.6.5.1 Zeitverlauf der Emission $NH(A, v=0 \rightarrow X, v=0)$

Wellenlänge : $336.0 \pm 0.4 \text{ nm}$

Laser : ArF , 20 mJ cm^{-2}

Bedingungen A : $P(HN_3)=13.3 \text{ Pa}$

B : $P(HN_3)=13.3 \text{ Pa}$, $P(Ar)=1.1 \text{ kPa}$

Kurve B ist gegenüber Kurve A um 3 Einheiten verschoben.

Die Kurven entstanden durch Mittelung über 256 Signale.

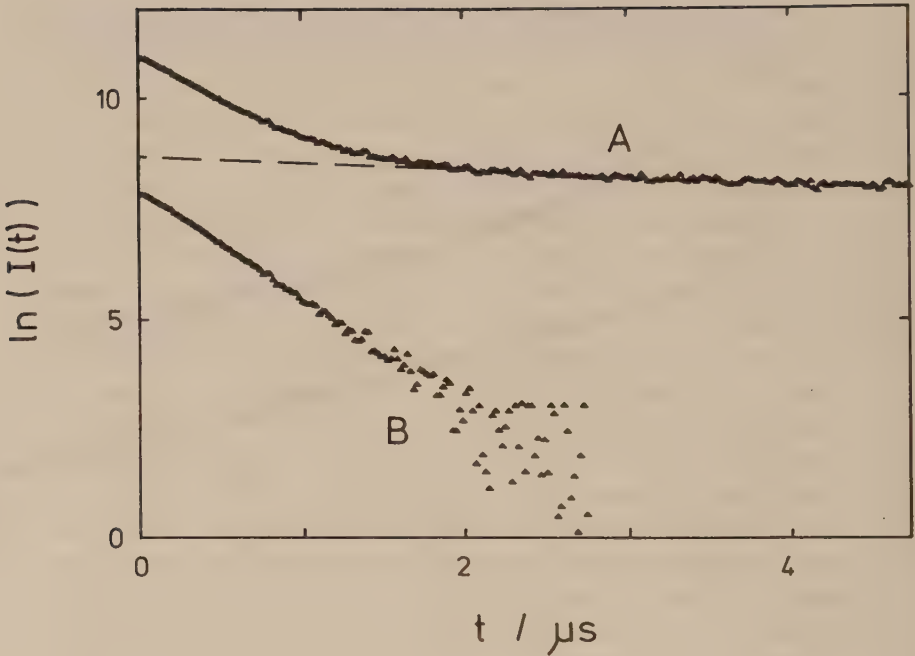


Abb.6.5.2 Zeitverlauf der Emission $\text{NH}(A, v=0 \rightarrow X, v=0)$

Wellenlänge : $336.0 \pm 0.4 \text{ nm}$

Laser : ArF , 20 mJ cm^{-2}

Bedingungen : $P(\text{HN}_3)=3.1 \text{ Pa}$, $P(\text{Ar})=1.1 \text{ kPa}$

Kurve A : gemessener Zeitverlauf

Kurve B : berechnet aus Kurve A durch Subtraktion einer Exponentialfunktion, die der eingezeichneten, gestrichelten Geraden entspricht

Kurve B ist gegenüber Kurve A um 3 Einheiten verschoben.

Kurve A entstand durch Mittelung über 256 Signale.

ein systematischer Fehler für die Auswertung der schnellen Komponente gemacht. Dieser Fehler sollte sich in einer zu großen Lebensdauer für NH(A) ausdrücken. Deshalb ist die angegebene Lebensdauer $\tau_0 = 445 \pm 50$ ns etwas höher als der von Browarzik⁴⁷ bestimmte Wert von 423 ns. Für die angegebene Löschgeschwindigkeitskonstante für NH(A) und HN_3 kann angenommen werden, daß auch sie innerhalb ihrer Fehlergrenzen richtig ist.

Die Auswertung der Anfangsintensitäten der langsamen Komponente in Abhängigkeit von der Photolyaselaserenergie (siehe Kap.5.1) ergibt Werte von $n = 2.4 \pm 0.5$ (ArF-Photolyaselaser) und $n = 2.1 \pm 0.4$ (KrF-Photolyaselaser).

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Quellen für NH(A) wurde noch eine weitere gefunden. Bei Messungen mit einem Vielkanalanalysator wurde für 3.7 Pa HN_3 in 1.1 kPa Ar eine $\text{NH(A} \rightarrow \text{X)}$ -Emission gefunden, deren Verlauf eine Sekunde lang verfolgt werden konnte (Abb.6.5.3). Die Lebensdauer der Emission betrug dabei 90 ms. Sie scheint damit bei einer Diffusionskonstanten⁴⁶ von 15.8 kPa s^{-1} (der Wert gilt für die Diffusion von NH(b) in Ar) rein durch Diffusionsprozesse bestimmt zu sein.

Zur Interpretation dieser Meßergebnisse möchte ich ein Reaktionsschema diskutieren, daß die für die Photolyse von HN_3 wichtigen Sekundärreaktionen enthält^{10,74} (Tab.6.5.1). Dieses komplexe Reaktionsschema macht deutlich, daß die Absorption eines Photons nur der erste Schritt einer Kette von Folgereaktionen ist. Verfolgt man den Weg des Hauptproduktes NH(a) , so wird daraus durch Reaktion mit HN_3 zuerst NH_2 und dann letztendlich NH_3 . Das hierbei in großen Mengen entstehende N_3 -Radikal kann dann durch Reaktion mit sich selbst zu N_2 abreagieren. Diese Überlegungen werden durch die von Konar et al.⁵³ bestimmte Quantenausbeute für das Verschwinden von HN_3 von 3.0 ± 0.5 gestützt. Als Endprodukte der Photolyse werden von diesen Autoren N_2 , H_2 und NH_3 angegeben.

Die Tatsache, daß die Sekundäremissionen in Abb.6.5.1 schon bei HN_3 -Drücken von 0.5 Pa eine Rolle spielen, macht eine Reaktionsfolge ausgehend von NH über N_3 und $\text{N}_2(\text{A,B,B}')$ (Reaktionen V,VIII und IX) absolut unwahrscheinlich. Es dürfte sich hierbei um einen Zweiphotonenprozeß handeln (Reaktion II), der zur direkten Bildung angeregter Stickstoffmoleküle führt, die dann mit HN_3 zu NH(A) weiter reagieren können. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion IX ist für $\text{N}_2(\text{A}) + \text{HN}_3$ bekannt. Sie wird von Coombe et al.⁹⁰ mit $7.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ angegeben. Auch diese

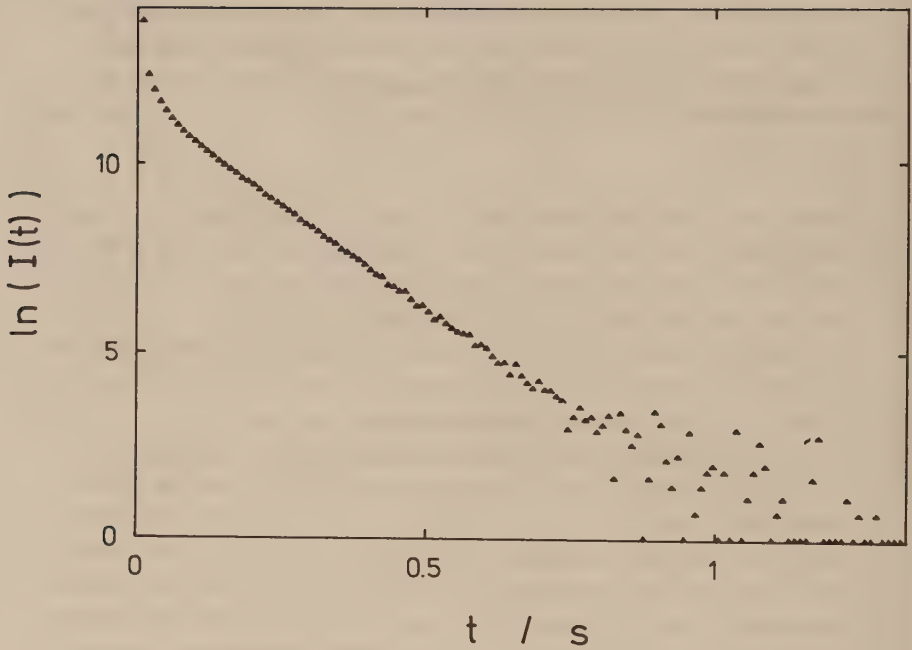


Abb.6.5.3 Zeitverlauf der Emission $\text{NH}(A, v=0 \rightarrow X, v=0)$

Wellenlänge : $336.0 \pm 1.5 \text{ nm}$

Laser : ArF , 10 mJ cm^{-2}

Bedingungen : $P(\text{HN}_3)=3.7 \text{ Pa}$, $P(\text{Ar})=1.1 \text{ kPa}$

Die gezeigte Kurve entstand durch Mittelung über 64 Signale.

Autoren fanden eine sehr intensive $\text{NH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ -Emission aufgrund der Reaktion der angeregten Stickstoffmoleküle mit HN_3 . Die Löschgeschwindigkeitskonstante von $\text{N}_2(\text{A})$ mit Ar ist praktisch vernachlässigbar⁹¹ ($< 2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), so daß bei einer Strahlungslebensdauer⁹² von 1.9 s die Lebensdauer von $\text{N}_2(\text{A})$ nur durch die Reaktion mit HN_3 bestimmt wird. Die gemessenen Lebensdauern der langsamen Komponente in Abb.6.5.1B stimmen mit diesen Angaben für $\text{N}_2(\text{A})$ recht gut überein.

Die Abb.6.5.1A beherrschende und durch Ar löschrare Emission könnte durch $\text{N}_2(\text{B}, \text{B}')$ hervorgerufen werden. $\text{N}_2(\text{B})$ wird durch Ar sehr schnell gelöscht⁹³ ($k = 1 - 10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Auch die Strahlungslebensdauer⁹² von 8-10 μs für $\text{N}_2(\text{B})$ spricht für diese Annahme. Das auch die Reaktion von $\text{N}_2(\text{B}, \text{B}')$ mit HN_3 zu $\text{NH}(\text{A})$ führt, wurde schon von Maruyama et al.⁷⁶ gezeigt. Diese Autoren finden für die Photolyse von HN_3 bei 121.6 nm einen Verlauf der $\text{NH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ -Emission, der Abb.6.5.1A sehr stark gleicht. Allerdings ist bei dieser Wellenlänge die Bildung von $\text{N}_2(\text{B}, \text{B}')$ in einem Einphotonenprozeß möglich.

Alle diese Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß die in Abb.6.5.1A und B dargestellten Sekundäremissionen durch die Reaktion von angeregten Stickstoffmolekülen mit HN_3 hervorgerufen werden. Ihre Bedeutung für kintetische und spektroskopische Messungen darf nicht unterschätzt werden. Für die Reaktionsbedingungen in Abb.6.5.1 stammt mehr als die Hälfte der Gesamtemission aus Sekundärreaktionen. Dieser Anteil nimmt jedoch mit sinkendem HN_3 -Druck immer mehr ab. Bei den in dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen (HN_3 -Druck kleiner als 0.3 Pa) sind sie zu vernachlässigen.

Diese Erklärung kann jedoch nicht für die in Abb.6.5.3 gezeigte, sehr lange anhaltende Emission gelten. Die Reaktion $\text{N}_3 + \text{N}_3 \rightarrow \text{N}_2(\text{A}, \text{B}, \text{B}')^{94}$ mit nachfolgender Bildung von $\text{NH}(\text{A})$ kann als Reaktion zweiter Ordnung höchstens die kurze, gekrümmte Einschwenkphase in dieser Abbildung erklären. Den folgenden, einfach exponentiellen Verlauf kann sie nicht verursachen. Auch der Zerfall eines HN_3^+ -Ions in NH und N_2^+ ist wegen des hohen N_2 -Ionisierungspotentials nicht möglich. Diese Emission bleibt deshalb völlig ungeklärt, da keines der in Tab.6.5.1 angegebenen, energiereichen Teilchen lange genug überleben kann.

Abschließend möchte ich bemerken, daß für die $\text{NH}(\text{c} \rightarrow \text{a})$ -Emission keine der hier diskutierten Sekundäremissionen festgestellt werden konnte.

Tab.6.5.1 Reaktionsschema für die Photolyse von HN_3

$\text{HN}_3 + h\nu$	$\rightarrow \text{NH}(a, b, c, A, X) + \text{N}_2(X)$	Ia Primärprozesse
	$\rightarrow \text{H} + \text{N}_3$	Ib
$\text{HN}_3 + 2h\nu$	$\rightarrow \text{NH} + \text{N}_2(A, B, B')$	II
NH^*	$\rightarrow \text{NH} + h\nu$	III Primäremissionen
$\text{N}_2(B)$	$\rightarrow \text{N}_2(A) + h\nu$	IVa
$\text{N}_2(B')$	$\rightarrow \text{N}_2(B) + h\nu$	IVb
$\text{NH} + \text{HN}_3$	$\rightarrow \text{NH}_2(X, A) + \text{N}_3$	V Sekundärreaktionen
$\text{NH}_2 + \text{HN}_3$	$\rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_3$	VI
$\text{H} + \text{HN}_3$	$\rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_3$	VII
$\text{N}_3 + \text{N}_3$	$\rightarrow 3 \text{N}_2(X)$	VIIIa
	$\rightarrow 2 \text{N}_2(X) + \text{N}_2(A, B, B')$	VIIIb
$\text{N}_2(A), \text{N}_2(B),$ $\text{N}_2(B') + \text{HN}_3$	$\rightarrow \text{NH}(A) + 2 \text{N}_2(X)$	IX
$\text{NH}(A)$	$\rightarrow \text{NH}(X) + h\nu$	X Sekundäremissionen
$\text{NH}_2(A)$	$\rightarrow \text{NH}_2(X) + h\nu$	XI
$\text{N}_2(B)$	$\rightarrow \text{N}_2(A) + h\nu$	XIIa
$\text{N}_2(B')$	$\rightarrow \text{N}_2(B) + h\nu$	XIIb

6.6 Kinetische Messungen an $\text{NH}(A, v=2)$

Die in Kap.6.4 beschriebene Reaktion von $\text{NH}(c)$ mit O_2 führt unter anderem zu $\text{NH}(A, v=2)$. Diese Reaktion wurde zur Bestimmung einiger Eigenschaften dieses Zustandes benutzt. Dazu wurde der Q-Zweig der Emission $\text{NH}(A, v=2 \rightarrow X, v=2)$ bei 338.7 nm mit dem Transientenrekorder aufgenommen. Der Sauerstoffdruck wurde hierbei von 50 Pa bis 150 Pa variiert. Eine der dabei aufgenommenen Zeitverläufe ist in Abb.6.5.4 zu sehen. Nach einem steilen Anstieg der Intensität im Anfang der Kurve ist ein einfach exponentielles Verhalten zu beobachten. Dieser Teil der Kurven wurde zur Bestimmung der Lebensdauern von $\text{NH}(A, v=2)$ herangezogen. Das Ergebnis ist in Abb.6.5.5 aufgetragen. Die Steigung ergibt eine Löschkonstante von $k_Q(\text{NH}(A, v=2), \text{O}_2) = (8.3 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und eine Lebensdauer $\tau_0(\text{NH}(A, v=2)) = 406 \pm 35 \text{ ns}$. Der Wert des Achsenabschnittes ist hier recht unsicher, da der Sauerstoff neben dem Löschprozeß auch die Erzeugung des Zustandes bestimmt. Deshalb kann der Druck nicht unter 50 Pa gesenkt werden. Unter diesen Bedingungen stammt mehr als 80 % der beobachteten Fluoreszenzintensität von der gewünschten Emission.

Für den Zustand $\text{NH}(A, v=2)$ existiert eine Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit von Hay und Dunning³⁰. Sie geben eine um einen Faktor 1.4 geringere Übergangswahrscheinlichkeit als für $\text{NH}(A, v=0)$ an. In der gleichen Arbeit wird auch ein Wert für $\text{NH}(A, v=1)$ berechnet. Er ist um einen Faktor 1.16 kleiner als für $\text{NH}(A, v=0)$. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert von 406 ns für $\text{NH}(A, v=2)$ spricht also vielleicht für einen kleinen Anteil von Prädissoziation, die für $\text{NH}(A, v=0)$ und $\text{NH}(A, v=1)$ keine Rolle spielt.

Die Lebensdauern von $\text{NH}(A, v=0, 1, 2)$ und ihre Löschgeschwindigkeitskonstanten mit O_2 sind zusammen mit den Messungen anderer Autoren in Tab.6.5.2 eingetragen. Für die Löschkonstante von O_2 fällt hier auf, daß sie mit steigender Schwingungsquantenzahl zunimmt. Dies könnte an einer immer stärker werdenden Schwingungsrelaxation liegen.

Die von Harrington et al.¹⁰⁰ angegebenen Lebensdauern von $\text{NH}(A, v)$ erscheinen in diesem Literaturvergleich als zu niedrig. Insgesamt gesehen erscheint ein Lebensdauerungsverlauf von 423 ns - 465 ns - 406 ns für die Schwingungszustände $v=0$, $v=1$ und $v=2$ unter dem Aspekt steigender Prädissoziation nicht überraschend zu sein.

Tab.6.5.2 Lebensdauer und Löschkonstante $k_Q(\text{O}_2)$ von $\text{NH}(\text{A}, v=0,1,2)$

Zustand	$k_Q(\text{O}_2) /$ $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\tau_0 /$ ns		
NH(A, v=0)	3.4 ± 0.3^a	423 ± 15^b	423^d	407^e
NH(A, v=1)	6.2 ± 0.3^b	461 ± 10^b	490^d	344^e
NH(A, v=2)	8.3 ± 0.8^c	406 ± 35^c	590^d	243^e

a : Hofzumahaus⁴⁴b : Browarzik⁴⁷

c : diese Arbeit

d : Hay und Dunning³⁰ ; der Wert von 423 ns für NH(A, v=0) wurde hier zur Skalierung benutzte : Harrington et al.¹⁰⁰

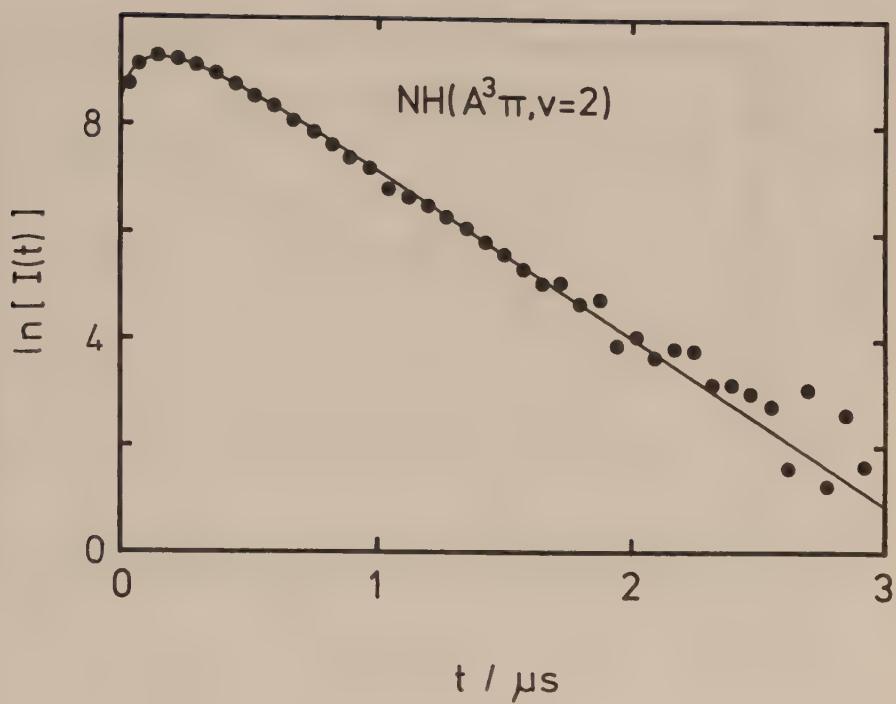


Abb.6.5.4 zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität der Emission

$\text{NH}(A, v=2 \rightarrow X, v=2)$

Wellenlänge : $338.7 \pm 0.4 \text{ nm}$

$P(\text{O}_2) = 53 \text{ Pa}$; $P(\text{HN}_3) = 0.1 \text{ Pa}$

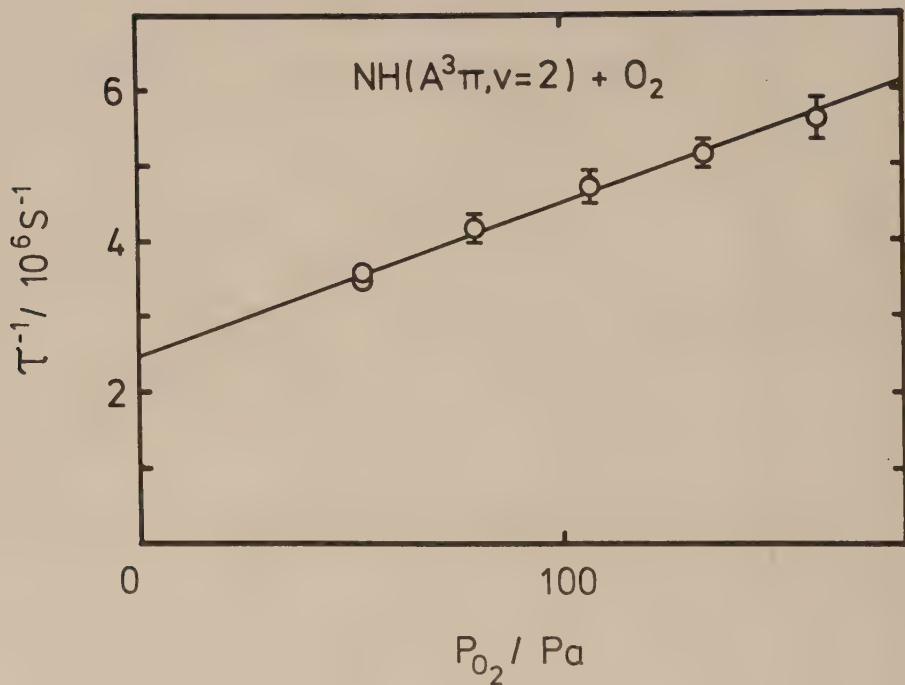


Abb.6.5.5 reziproke Lebensdauer von $\text{NH}(\text{A}, v=2)$ in Abhängigkeit vom O_2 -Druck

Die Lebensdauern wurden durch Auswertung des hinteren Teils der $\text{NH}(\text{A}, v=2)$ -Lebensdauerkurven (Abb.6.5.4) erhalten.

6.7 Kinetische Messungen an $\text{NH}(a, v=0)$ und $\text{NH}(a, v=1)$

Die UV-Photolyse von HN_3 stellt eine verbreitete Quelle für die Erzeugung von $\text{NH}(a)$ -Radikalen dar. In jüngerer Zeit werden hierfür als Lichtquelle meist gepulste Laser der verschiedenen Typen eingesetzt. In der Arbeit von Kenner et al.³⁵ und in dieser Arbeit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, daß $\text{NH}(a)$ in der KrF- und ArF-Excimerlaserphotolyse von HN_3 schwingungsangeregt gebildet wird. Deshalb wurden zur Untersuchung der Bedeutung von $\text{NH}(a, v=1)$ für kinetische Messungen an $\text{NH}(a, v=0)$ einige Lebensdauermessungen dieser Zustände unternommen. Dazu wurde die in Kap.5.2 beschriebene Methode der Laser induzierten Fluoreszenz benutzt.

Die Messungen wurden an der Linie Q(2) der beiden Übergänge $\text{NH}(c, v=0 \leftarrow a, v=0)$ und $\text{NH}(c, v=0 \leftarrow a, v=1)$ bei 325.155 nm und 362.753 nm durchgeführt. Die LIF-Intensität dieser Linie wurde in Abhängigkeit von dem Zeitintervall zwischen Photolyse- und Farbstofflaser bestimmt und daraus die Lebensdauer des betrachteten Zustandes unter Reaktionsbedingungen berechnet. Nach Gl.3.2.3 ist die Intensität einer LIF-Linie direkt proportional der Bevölkerung des unteren Rotationsniveaus. Unter Reaktionsbedingungen (13.3 kPa Ar oder 2.66 kPa N_2) sind die Rotationsrelaxationsprozesse vermutlich so schnell, daß die Populationen der Rotationszustände durch eine Boltzmann-Verteilung mit einer Rotations-temperatur von 300 K gegeben sind. Unter diesen Bedingungen ist die Population des betrachteten Rotationszustandes also immer proportional der Gesamtbevölkerung des Schwingungszustandes (siehe Diskussion von Relaxationsprozessen in Kap.6.2).

Als Photolyselaser wurde der KrF-Excimerlaser eingesetzt. Dieses Photolysesystem bietet neben der großen Schwingungsanregung der $\text{NH}(a)$ -Moleküle einen weiteren Vorteil. Aus energetischen Gründen fehlt die vom Photolyselaser selbst erzeugte $\text{NH}(c-a)$ -Fluoreszenz. Damit ist es möglich, den Farbstofflaser zeitlich sehr kurz hinter dem Excimerlaser einzusetzen. Die Messungen selbst wurden so ausgeführt, daß der Farbstofflaser zuerst auf die Wellenlänge der Linie eingestellt wurde. Die LIF-Intensität der Linie wurde dann durch Mittelung über 100 Laserschüsse bestimmt. Danach wurde die Wellenlänge des Farbstofflasers neben die Linie eingestellt und dort der Untergrund bestimmt.

Intensität und Untergrund wurden zuerst für einen Referenzzeitpunkt (hier 1 μs) bestimmt. Dann wurde zu drei anderen Verzögerungszeiten

gemessen und zum Referenzpunkt zurückgekehrt. Die Intensitäten der Referenzpunkte wurden dann linear interpoliert und diese Werte zur Normierung der anderen Werte benutzt. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden zeitliche Driften in den Intensitäten der Laser ausgeglichen.

Für einen HN_3 -Druck von 0.65 Pa und einen Ar-Druck von 13.3 kPa wurde für $\text{NH}(a, v=0)$ und $\text{NH}(a, v=1)$ die gleiche Lebensdauer von $25 \pm 3 \mu\text{s}$ bestimmt. Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß Ar nicht für die Schwingungsrelaxation von $\text{NH}(a, v=1)$ geeignet ist. Eine Berechnung der Lebensdauer von $\text{NH}(a, v=0)$ anhand kinetischer Daten⁴⁶ ($k_Q(\text{HN}_3)=1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_Q(\text{Ar})=1 \cdot 10 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) ergibt einen Wert von 50 μs . Dieser berechnete Wert ist doppelt so hoch wie der gemessene. Eine gleiche Rechnung mit der von Piper et al.⁷⁴ für HN_3 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten von $1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ergibt etwa 30 μs Lebensdauer. Die Berechnungen zeigen somit eine Diskrepanz zwischen LIF-Messungen (diese Arbeit; Piper et al.⁷⁴) und emissionsspektroskopischen Messungen (Rohrer⁴⁶; McDonald et al.⁹⁵) auf, die noch zu lösen sein wird.

Für die Zugabe von 2.66 kPa N_2 liegt der Fall offensichtlich anders. Die Lebensdauerkurven für $\text{NH}(a, v=0)$ und $\text{NH}(a, v=1)$ sind in Abb.6.6.1 dargestellt. Für $\text{NH}(a, v=1)$ wird hier eine Lebensdauer von $5.5 \pm 0.5 \mu\text{s}$ gefunden. Die Lebensdauerkurve für $\text{NH}(a, v=0)$ ist im Anfang leicht nach oben gekrümmt. Die Auswertung der Punkte bei Zeiten größer als 10 μs ergibt für diesen Zustand eine Lebensdauer von $15 \pm 1.5 \mu\text{s}$. Hier wird deutlich, daß sich N_2 sehr gut zur Schwingungsrelaxation von $\text{NH}(a)$ eignet. Die gemessenen Lebensdauern ergeben eine Abschätzung der Schwingungsrelaxationsgeschwindigkeitskonstanten für N_2 von $1.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Sie ist damit um zwei Größenordnungen kleiner als vergleichbare Rotationsrelaxationsgeschwindigkeitskonstanten (siehe Kap.6.2).

Das beschriebene Meßverfahren eignet sich außerdem noch für ein zukünftiges Meßprogramm. Durch eine quantitative Auswertung der Krümmung der $\text{NH}(a, v=0)$ -Lebensdauerkurve (ähnlich der Auswertung der $\text{NH}(A)$ -Emission bei Zugabe von O_2 und NO ; Kap.6.4) unter verschiedenen Meßbedingungen müßte es möglich sein, die Schwingungsanregung der $\text{NH}(a)$ -Moleküle in diesen Photolysesystemen zu bestimmen. Damit stünde ein unabhängiges Verfahren zur Verfügung, das neben dem in Kap.5.3 beschriebenen Meßverfahren zur Bestimmung von Vibrationsanregungen von $\text{NH}(a)$ und $\text{NH}(b)$ dienen könnte.

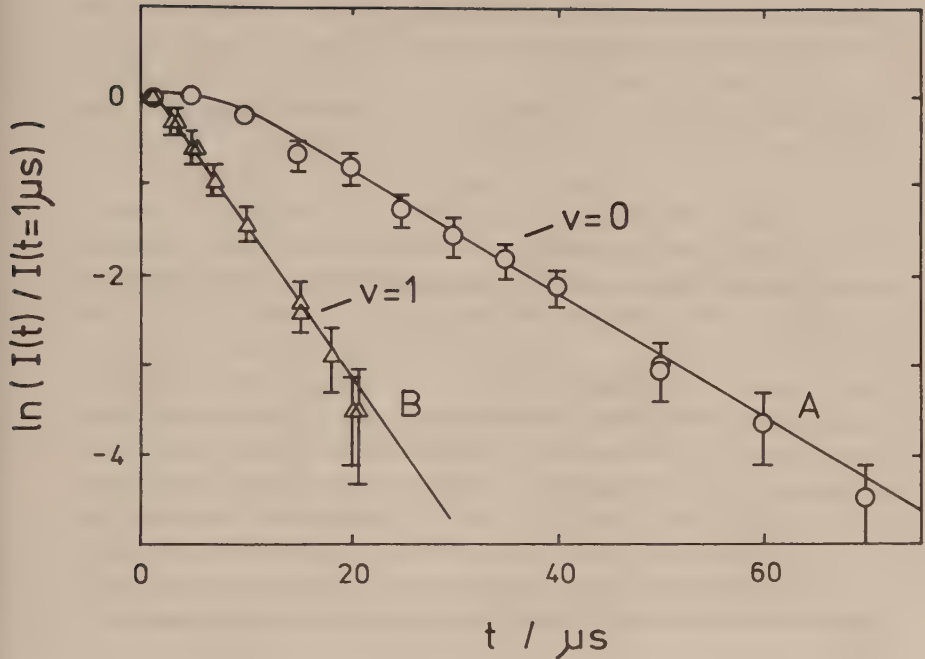


Abb.6.6.1 Verlauf der LIF-Intensität der Linie Q(2) der Übergänge

$NH(c, v=0 \leftarrow a, v=0)$ und $NH(c, v=0 \leftarrow a, v=1)$

Photolyselaser : KrF , 70 mJ cm^{-2}

Farbstofflaser : 0.002 mJ cm^{-2} bei 325 nm ($650 \text{ nm} + \text{SHG}$)

0.05 mJ cm^{-2} bei 363 nm

Bedingungen : $P(NH_3)=0.65 \text{ Pa}$, $P(N_2)=2.66 \text{ kPa}$

A : $NH(c, v=0, J'=2 \leftarrow a, v=0, J''=2)$ bei 325.155 nm

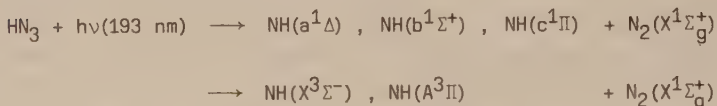
B : $NH(c, v=0, J'=2 \leftarrow a, v=1, J''=2)$ bei 362.753 nm

Jeder Punkt entstand durch Mittelung über 100 Signale und

Normierung auf die entsprechende Intensität bei $t = 1 \mu s$.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal gezeigt, daß in der ArF-Excimer-laserphotolyse von HN_3 alle für einen Einphotonenprozeß energetisch möglichen Iminoradikale erzeugt werden.



Für die Radikale $\text{NH}(a^1\Delta)$, $\text{NH}(b^1\Sigma^+)$, $\text{NH}(A^3\Pi)$ und $\text{NH}(c^1\Pi)$ konnte nachgewiesen werden, daß sie in einem Primärprozeß gebildet werden, der die Absorption eines Laserphotons durch HN_3 einschließt.

Der Photodissoziationsprozeß wurde durch die experimentelle Bestimmung der Rotations-, Vibrations- und Translationsverteilungen und durch die Bestimmung der Quantenausbeuten der Iminoradikale charakterisiert. Für die Deutung der experimentellen Daten wurden einfache Modellvorstellungen herangezogen. Es zeigte sich, daß sich die Rotationsverteilungen der in einem spinnerlaubten Dissoziationsprozeß gebildeten $\text{NH}(a^1\Delta)$ -, $\text{NH}(b^1\Sigma^+)$ - und $\text{NH}(c^1\Pi)$ -Radikale durch ein einfaches, impulsives Modell recht gut beschreiben lassen. Auch die Translationsenergien der $\text{NH}(a^1\Delta)$ - und $\text{NH}(b^1\Sigma^+)$ -Radikale sind im Rahmen dieses einfachen Modells erklärbar.

Die Emissionen der in dem Photodissoziationsprozeß gebildeten $\text{NH}(c^1\Pi, v=0)$ - und $\text{NH}(c^1\Pi, v=1)$ -Radikale wurden zur Messung der Null-Druck-Lebensdauern dieser Zustände benutzt.

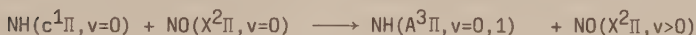
$$\tau_0(\text{NH}(c^1\Pi, v=0), P=0) = 460 \pm 20 \text{ ns}$$

$$\tau_0(\text{NH}(c^1\Pi, v=1), P=0) = 67 \pm 7 \text{ ns}$$

Der Zustand $\text{NH}(c^1\Pi, v=0)$ wurde durch die Bestimmung seines kinetischen Verhaltens bei Zugabe verschiedener Löschgase genauer charakterisiert. Besonderen Wert wurde hierbei auf die Anwesenheit eines dritten, relaxierenden Gases wie Ar im Photolysesystem gelegt. Die erhaltenen Löschquerschnitte wurden mit Hilfe einfacher Modellvorstellungen für

Löschprozesse interpretiert. Sowohl die Parmenter-Seaver-Korrelation als auch das Stoßkomplexmodell weisen darauf hin, daß die Löschreaktionen von $\text{NH}(\text{c}^1\Pi, v=0)$ mit den schneller löschenden Gasen durch weitreichende, anziehende, zwischenmolekulare Kräfte hervorgerufen werden. Für diese Löschgase beträgt die mittlere Löschwahrscheinlichkeit etwa 0.5 pro Stoß. Es zeigte sich außerdem, daß sich die Löschquerschnitte für $\text{NH}(\text{c}^1\Pi, v=0)$ und $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+, v=0)$ sehr stark ähneln, während die Löschquerschnitte für $\text{NH}(\text{A}^3\Pi, v=0)$ hiervon abweichen.

Die Reaktionen von $\text{NH}(\text{c}^1\Pi, v=0)$ mit O_2 und NO stellen zwei ganz besonders interessante Löschprozesse für $\text{NH}(\text{c}^1\Pi, v=0)$ dar. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß diese Prozesse in einer spinerlaubten, energie-resonanten Reaktion mit einer Ausbeute von etwa 95% zu $\text{NH}(\text{A}^3\Pi, v)$ als Endprodukt führen.



Die Bildung von $\text{NH}(\text{A}^3\Pi, v=2)$ in der Reaktion von $\text{NH}(\text{c}^1\Pi, v=0)$ mit O_2 wurde zur Bestimmung der Null-Druck-Lebensdauer von $\text{NH}(\text{A}^3\Pi, v=2)$ und seiner Löschgeschwindigkeitskonstanten mit O_2 benutzt. Es wurden folgende Werte ermittelt :

$$\tau_0(\text{NH}(\text{A}^3\Pi, v=2), P=0) = 406 \pm 35 \text{ ns}$$

$$k_Q(\text{NH}(\text{A}^3\Pi, v=2), \text{O}_2) = (8.3 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Um die Bedeutung von $\text{NH}(\text{a}^1\Delta, v=1)$ für kinetische Messungen an $\text{NH}(\text{a}^1\Delta, v=0)$ zu klären, wurden die Lebensdauern dieser beiden Zustände bei Zugabe von Ar und N_2 bestimmt. Es zeigte sich, daß Ar nicht in der Lage ist, $\text{NH}(\text{a}^1\Delta, v=1)$ schwingungsmäßig zu relaxieren. N_2 stellt demgegenüber ein effizientes Relaxiergas für $\text{NH}(\text{a}^1\Delta, v=1)$ dar. Seine Schwingungsrelaxationsgeschwindigkeitskonstante wurde mit etwa $1.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt.

8. Literaturverzeichnis

1. R.W. Lunt, R.W.B. Pearse, E.C. Smith
Proc.R.Soc. 155A , 173 (1936)
2. R.W.B. Pearse
Proc.R.Soc. 143A , 113 (1934)
3. R.W. Lunt, R.W.B. Pearse, E.C. Smith
Proc.R.Soc. 151A , 602 (1935)
4. G.W. Funke
Y.Phys. 96 , 787 (1935)
5. J.M. Eder
Denkschrift der Wiener Akademie 60 , 1 (1893)
zitiert in R.N. Dixon, Can.J.Phys. 37 , 1171 (1959)
6. A. Gilles, J. Masanet, G. Vermeil
Chem.Phys.Lett. 25 , 346 (1974)
7. a) H. Esser, J. Langen, U. Schurath
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 87 , 636 (1983)
b) F. Rohrer, F. Stuhl
Chem.Phys.Lett. 111 , 234 (1984)
8. C. Zetzsch
Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum 1977
9. O. Kajimoto, T. Yamamoto, T. Fueno
J.Phys.Chem. 83 , 429 (1979)
10. H. Okabe
J.Chem.Phys. 49 , 2726 (1968)
11. R.J. Paur, E.J. Bair
Int.J.Chem.Kin. 8 , 139 (1976)

12. A. Hartford
Chem.Phys.Lett. 57 , 352 (1978)
13. T.B. Simpson, E. Mazur, K.K. Lehmann, I. Burak, N. Bloembergen
J.Chem.Phys. 79 , 3373 (1983)
14. J.R. McDonald, R.G. Miller, A.P. Baronavski
Chem.Phys.Lett. 51 , 57 (1977)
15. B.M. Dekoven, A.P. Baronavski
Chem.Phys.Lett. 86 , 392 (1982)
16. H.K. Haak
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1982
17. U. Blumenstein, F. Rohrer, F. Stuhl
Chem.Phys.Lett. 107 , 347 (1984)
18. W.H. Smith, J. Brzozowski, P. Erman
J.Chem.Phys. 64 , 4628 (1976)
19. für die Hilfe bei der Programmierung des IEEE-Busses
danke ich Herrn R. Browarzik
20. G. Pannetier, F. Margineanu
Bull.Soc.Chim. 7 , 2617 (1972)
21. J.I. Bryant, H. Rosenwasser
J.Chem.Educ. 39 , 296 (1962)
22. Handbook of Chemistry and Physics
Weast, CRC Press, 58th. Edition
23. J.J Auborn, P. Warrick, E.M. Eyring
J.Phys.Chem. 75 , 3026 (1971)

24. Landolt-Börnstein
"Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie,
Geophysik und Technik", 6. Auflage, Band II, Teil 2a
Springer Verlag, Berlin 1960
25. L.A. D'Orazio, R.H. Wood
J.Phys.Chem. 67 , 1435 (1963)
26. G. Herzberg
"Molecular Spectra and Molecular Structure,
I. Diatomic Molecules"
Van Nostrand Reinhold Company, New York 1950
27. W.H. Smith, D.K. Hsu
J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 22 , 223 (1979)
28. W. Demtröder
"Laser Spectroscopy , Basic Concepts and Instrumentation"
Springer-Verlag, Berlin 1982
29. a) J.F. Cordova
Ph.D. dissertation, M.I.T., Cambridge 1980
b) J.F. Cordova, C.T. Rettner, J.L. Kinsey
J.Chem.Phys. 75 , 2742 (1981)
30. P.J. Hay, T.H. Dunning Jr.
J.Chem.Phys. 64 , 5077 (1976)
31. J.M. Lents
J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 13 , 297 (1973)
32. S. Zabarnick, J.W. Fleming, A.P. Baronavski
J.Chem.Phys. 85 , 3395 (1986)
33. A. Schadee
Astron. & Astrophys. 41 , 203 (1975)

34. A. Schadee
Astron. & Astrophys. 41 , 213 (1975)
35. R.D. Kenner, F. Rohrer, F. Stuhl
J.Chem.Phys. 86 , 2036 (1987)
36. U. Blumenstein
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1984
37. P.R. Bevington
"Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences"
McGraw Hill , New York 1969
38. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper (Hersg.)
"Comprehensive Chemical Kinetics,
Volume 2 : The Theory of Kinetics"
Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1969
39. J.M. Brown, J.T. Hougen, K.P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp,
H. Lefebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas, R.N. Zare
J.Molec.Spectroscopy 55 , 500 (1975)
40. W. Ubachs, G. Meyer, J.J. ter Meulen, A. Dymanus
J.Molec.Spectr. 115 , 88 (1986)
41. K.P. Huber, G. Herzberg
"Molecular Spectra and Molecular Structure,
IV. Constants of Diatomic Molecules"
Van Nostrand Reinhold Company, New York 1979
42. R.N. Dixon
Can.J.Phys. 37 , 1171 (1959)
43. M. Shimauchi
Science of Light 15 , 161 (1966)

44. A. Hofzumahaus
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1984
45. J.L. Hall, H. Adams, J.V.V. Kasper, R.F. Curl, F.K. Tittel
J.Opt.Soc.Am. B 2 , 781 (1985)
46. F. Rohrer
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1984
47. R. Browarzik
private Mitteilung
48. R. Schmiedl, R. Böttner, H. Zacharias, U. Meier, K.H. Welge
Opt.Comm. 31 , 329 (1979)
49. J.N. Demas
"Excited State Lifetime Measurements"
Academic Press , New York 1983
50. M. Suto, L.C. Lee
J.Chem.Phys. 78 , 4515 (1983)
51. J.R. McDonald, J.W. Rabalais, S.P. McGlynn
J.Chem.Phys. 52 , 1332 (1970)
52. C.M. Marian, R. Klotz
Chem.Phys. 95 , 213 (1985)
53. R.S. Konar, S. Matsumoto, B.B. Darwent
Trans.Far.Soc. 67 , 1698 (1971)
54. A.P. Baronavski, R.G. Miller, J.R. McDonald
Chem.Phys. 30 , 119 (1978)
55. L.G. Piper
J.Chem.Phys. 70 , 3417 (1979)

56. M. Clerc, M. Schmidt, J. Hagege-Temman, J. Belloni
J.Phys.Chem. 75 , 2908 (1971)

57. C.F. Melius
IX. International Symposium on Gas Kinetics
20. - 25. July 1986 , Bordeaux

58. M.W. Chase,Jr., J.L. Curnutt, J.R. Downey,Jr.,
R.A. McDonald, A.N. Syverud, E.A. Valenzuela
"JANAF Thermochemical Tables"
J.Phys.Chem.Ref.Data 3 , 462 (1974)

59. J. Breulet, J. Lievin
Theoret.Chim.Acta (Berl.) 61 , 59 (1982)

60. J. Lievin, J. Breulet, G. Verhaegen
Theoret.Chim.Acta (Berl.) 60 , 339 (1981)

61. J.L. Franklin, V.H. Dibeler, R.M. Reese, M. Krauss
J.Am.Chem.Soc. 80 , 298 (1958)

62. M. Winnewisser, R.L. Cook
J.Chem.Phys. 41 , 999 (1964)

63. G.E. Busch, K.R. Wilson
J.Chem.Phys. 56 , 3626 (1972)

64. A.F. Tuck
J.Chem.Soc.Faraday Trans.2 , 73 , 689 (1977)

65. a) R.D. Levine, J.L. Kinsey
"Information Theoretic Approach : Application to Molecular
Collisions" in R.B. Bernstein (Hersg.) : "Atom-Molecule
Collision Theory " , Plenum Press, New York 1979
b) A. Ben-Shaul, Y. Haas, K.L. Kompa, R.D. Levine
"Lasers and Chemical Change" , Springer Series in Chemical
Physics 10, Springer Verlag, Berlin 1981

66. J. Lievin, J. Breulet, G. Verhaegen
Theoret.Chim.Acta (Berl.) 52 , 75 (1979)
67. I. Tokue, Y. Ito
Chem.Phys. 79 , 383 (1983)
68. A. Sevin, J.P. Le Roux, B. Bigot, A. Devaquet
Chem.Phys. 45 , 305 (1980)
69. R.A. Copeland, M.J. Dyer, D.R. Crosley
J.Chem.Phys. 82 , 4022 (1985)
70. D. Cvejanovic, A. Adams, G.C. King
J.Phys. B 11 , 1653 (1978)
71. E. Fink, K.H. Welge
Z.Naturforsch. 19a , 1193 (1964)
72. W.H. Smith
J.Chem.Phys. 51 , 520 (1969)
73. T. Sawada, H. Kamada
Bull.Chem.Soc. Jpn. 43 , 331 (1970)
74. L.G. Piper, R.H. Krech, R.L. Taylor
J.Chem.Phys. 73 , 791 (1980)
75. I. Fujita
Z.Phys.Chem. Neue Folge 136 , 187 (1983)
76. Y. Maruyama, T. Hikida, Y. Mori
Chem.Phys.Lett. 116 , 371 (1985)
77. K.H. Becker, K.H. Welge
Z.Naturforsch. 19a , 1006 (1964)

78. M. Kawasaki, Y. Hirata, I. Tanaka
J.Chem.Phys. 59 , 648 (1973)
79. H.M. Lin, M. Seaver, K.Y. Tang, A.E.W. Knight, C.S. Parmenter
J.Chem.Phys. 70 , 5442 (1979)
80. C.S. Parmenter, M. Seaver
J.Chem.Phys. 70 , 5458 (1979)
81. K. Shibuya, F. Stuhl
Chem.Phys. 79 , 367 (1983)
82. P.W. Fairchild, G.P. Smith, D.R. Crosley
J.Chem.Phys. 79 , 1795 (1983)
83. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird
"Molecular Theory of Gases and Liquids"
Wiley, New York 1964
84. D.E. Stogryn, A.P. Stogryn
Mol. Phys. 11 , 371 (1966)
85. Landolt-Börnstein
"Zahlenwerte und Funktionen, Band 3" , S. 510
Springer Verlag, Berlin 1951A
86. D.L. Holtermann, E.K.C. Lee, R. Nanes
J.Chem.Phys. 77 , 5327 (1982)
87. W.S. Drozdowski, A.P. Baronavski, J.R. McDonald
Chem.Phys.Lett. 64 , 421 (1979)
88. N. Presser, Y. Zhu, R.J. Gordon
to be published

89. N.L. Garland, J.B. Jeffries, D.R. Crosley,
G.P. Smith, R.A. Copeland
J.Chem.Phys. 84 , 4970 (1986)
90. R.D. Coombe, S.J. David, T.L. Henshaw, D.J. May
Chem.Phys.Lett. 120 , 433 (1985)
91. D. Levron, A.V. Phelps
J.Chem.Phys. 69 , 2260 (1978)
92. A. Lofthus, P.H. Krupenie
J.Phys.Chem.Ref.Data 6 , 138 (1977)
93. D.E. Shemansky
J.Chem.Phys. 64 , 565 (1976)
94. L.G. Piper, R.H. Krech, R.L. Taylor
J.Chem.Phys. 71 , 2099 (1979)
95. J.R. McDonald, R.G. Miller, A.P. Baronavski
Chem.Phys. 30 , 133 (1978)
96. S. Sasaki, S. Tsunashima, S. Sato
Bull.Chem.Soc.Jpn. 59 , 1671 (1986)
97. S. Sasaki, A. Kano, S. Tsunashima, S. Sato
Bull.Chem.Soc.Jpn. 59 , 1675 (1986)
98. W.K. Bischel, J. Bokor, D.J. Kligler, C.K. Rhodes
IEEE J.Quant.Elec. QE-15 , 380 (1979)
99. S.T. Gibson, J.P. Greene, J. Berkowitz
J.Chem.Phys. 83 , 4319 (1985)
100. J.A. Harrington, A.P. Modica, D.R. Libby
J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 6 , 799 (1966)

9. Anhang

9.1 Lebensdauer und Prädissoziation von $\text{NH} (c^1\Pi, v, J)$ Tabelle 9.1.1 Prädissoziation von $\text{NH} (c^1\Pi, v=0)$ ²⁷

J	τ / ns	τ_{rad} / ns	A_t / 10^6 s^{-1}	A_r / 10^6 s^{-1}	A_d / 10^6 s^{-1}
2	411	585	2.43	1.71	0.72
3	407	600	2.46	1.67	0.79
4	397	615	2.52	1.63	0.89
5	392	630	2.55	1.59	0.96
6	380	645	2.63	1.55	1.08
7	379	660	2.64	1.52	1.12
8	376	675	2.66	1.48	1.18
9	376	690	2.66	1.45	1.21
10	369	705	2.71	1.42	1.29
11	359	720	2.79	1.39	1.40
12	347	735	2.88	1.36	1.52
13	329	750	3.04	1.33	1.71
14	307	765	3.26	1.31	1.95
15	289	780	3.46	1.28	2.18
16	276	795	3.62	1.26	2.36
17	226	810	4.42	1.23	3.19

 τ : gemessene Lebensdauer τ_{rad} : berechnete Strahlungslebensdauer A_t : gemessene Übergangswahrscheinlichkeit A_r : berechnete Übergangswahrscheinlichkeit A_d : Prädissoziationsrate $A_d = A_t - A_r$

Tabelle 9.1.2 gemessene Lebensdauern für $\text{NH}(c^1\Pi, v=0,1)^{18}$

J	τ / ns (v=0)	τ / ns (v=1)
2	411 +- 4	53.9 +- 0.5
3	407	55.6
4	397	57.1
5	392	55.6
6	380	53.2
7	379	49.0
8	376	45.2
9	376	44.5
10	369	41.7
11	359	
12	347	
13	329	
14	307 +- 3	
15	289 +- 3	
16	276 +- 4	
17	226 +- 5	

9.2 Faktoren für die Analyse von LIF-Spektren

Tabelle 9.2.1 Übergang $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=0)$

$$\rho = 1.02 \cdot 10^{-10} \text{ J s m}^{-3}$$

J"	$F_{\text{LIF}}(\text{R})$	$F_{\text{LIF}}(\text{Q})$	$F_{\text{LIF}}(\text{P})$	$I_{\text{R}}/I_{\text{Q}} \cdot S_{\text{Q}}/S_{\text{R}}$	$I_{\text{P}}/I_{\text{Q}} \cdot S_{\text{Q}}/S_{\text{P}}$
2	0.517	1.00	0.790	2.59	0.44
3	0.923	1.38	1.20	2.61	0.76
4	1.27	1.70	1.56	2.51	0.99
5	1.54	2.01	1.87	2.36	1.13
6	1.82	2.27	2.16	2.32	1.26
7	2.06	2.55	2.39	2.23	1.32
8	2.30	2.81	2.64	2.18	1.39
9	2.48	3.06	2.87	2.09	1.43
10	2.63	3.26	3.11	2.03	1.49
11	2.74	3.42	3.28	1.98	1.53
12	2.79	3.54	3.41	1.92	1.57
13	2.78	3.58	3.50	1.86	1.62
14	2.77	3.55	3.52	1.85	1.66
15	2.79	3.53	3.47	1.85	1.67
16	2.42	3.54	3.43	1.58	1.66

Tabelle 9.2.2 Übergang $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=0)$

$$\rho = 2 \cdot 10^{-13} \text{ J s m}^{-3}$$

J''	$F_{\text{LIF}}(\text{R})$	$F_{\text{LIF}}(\text{Q})$	$F_{\text{LIF}}(\text{P})$	$I_{\text{R}}/I_{\text{Q}} \cdot S_{\text{Q}}/S_{\text{R}}$	$I_{\text{P}}/I_{\text{Q}} \cdot S_{\text{Q}}/S_{\text{P}}$
2	0.188	1.00	1.85	0.94	1.03
3	0.394	1.65	2.01	0.93	1.07
4	0.594	2.15	2.15	0.93	1.08
5	0.767	2.57	2.26	0.92	1.07
6	0.940	2.89	2.38	0.94	1.09
7	1.09	3.23	2.46	0.93	1.07
8	1.24	3.52	2.58	0.94	1.08
9	1.36	3.80	2.68	0.92	1.07
10	1.45	4.00	2.80	0.91	1.09
11	1.52	4.14	2.86	0.91	1.10
12	1.55	4.24	2.89	0.89	1.11
13	1.54	4.23	2.90	0.87	1.13
14	1.54	4.15	2.85	0.87	1.15
15	1.54	4.08	2.76	0.89	1.15
16	1.36	4.05	2.68	0.77	1.13

Tabelle 9.2.3 Übergang $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=1)$ und
 Übergang $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow b^1\Sigma^+, v=0)$

$\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow a^1\Delta, v=1)$				$\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \leftarrow b^1\Sigma^+, v=0)$		
J''	$F_{\text{LIF}}(\text{R})$	$F_{\text{LIF}}(\text{Q})$	$F_{\text{LIF}}(\text{P})$	$F_{\text{LIF}}(\text{R})$	$F_{\text{LIF}}(\text{Q})$	$F_{\text{LIF}}(\text{P})$
0				0.406		
1				0.596	0.614	
2	0.188	1.00	1.84	0.750	1.00	0.209
3	0.393	1.65	2.01	0.874	1.32	0.409
4	0.593	2.14	2.15	0.989	1.59	0.583
5	0.765	2.57	2.26	1.07	1.84	0.730
6	0.937	2.89	2.38	1.17	2.04	0.868
7	1.09	3.22	2.46	1.25	2.25	0.977
8	1.24	3.51	2.58	1.33	2.44	1.10
9	1.35	3.79	2.68	1.39	2.62	1.20
10	1.44	3.98	2.79	1.42	2.75	1.31
11	1.50	4.12	2.85	1.44	2.84	1.39
12	1.53	4.20	2.88	1.43	2.91	1.44
13	1.53	4.20	2.88	1.39	2.91	1.49
14	1.52	4.11	2.84	1.36	2.85	1.50
15	1.52	4.04	2.74	1.35	2.81	1.48
16	1.31	4.00	2.66	1.15	2.79	1.47

9.3 Faktoren für die Analyse von Emissionsspektren

Tabelle 9.3.1 Übergang $\text{NH}(c^1\Pi, v=0 \rightarrow a^1\Delta, v=0)$
 ($t_a=20 \text{ ns}$: $t_e=520 \text{ ns}$)

J'	S_R	S_Q	S_P	$F_{em}(R) / S_R$	$F_{em}(Q) / S_Q$	$F_{em}(P) / S_P$
1	-	-	3.00	-	-	1.01
2	-	1.67	3.33	-	1.00	0.99
3	0.33	2.92	3.75	0.98	0.97	0.96
4	0.75	4.05	4.20	0.94	0.93	0.92
5	1.20	5.13	4.67	0.92	0.90	0.88
6	1.67	6.19	5.14	0.88	0.86	0.84
7	2.14	7.23	5.63	0.86	0.84	0.82
8	2.62	8.26	6.11	0.83	0.81	0.80
9	3.11	9.29	6.60	0.82	0.79	0.77
10	3.60	10.31	7.09	0.79	0.76	0.74
11	4.09	11.33	7.58	0.76	0.73	0.70
12	4.58	12.34	8.08	0.73	0.70	0.67
13	5.08	13.35	8.57	0.69	0.66	0.63
14	5.57	14.36	9.07	0.64	0.61	0.58
15	6.07	15.37	9.56	0.60	0.57	0.54

Lebenslauf

- 9.2.1958 Geboren in Werl als Sohn der Eheleute Eugen und Franziska Rohrer.
- 1964 - 1967 Besuch der Grundschule Werl.
- 1967 - 1976 Besuch des Mariengymnasiums Werl.
- 21.6.1976 Reifeprüfung am Mariengymnasium Werl.
- 1976 - 1977 Ableistung des Grundwehrdienstes.
- 1977 - 1984 Studium des Fachs Chemie (Diplom) an der Ruhr-Universität Bochum.
- 18.7.1984 Abschluß der Diplom-Prüfung.
- 1984 - 1987 Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Forschungs- und Lehrtätigkeit an der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum.
- seit 1984 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Stuhl.

Dipl. Chem.

Dr. rer. nat. Dieter Winkler

*Wissenschaftliche Redaktion
und Verlag*

Postfach 10 26 65, 4630 Bochum 1

Tel. (0234) 1 75 08